Darstellung und Eigenschaften einiger Imidoylchloride und -fluoride

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HANS-JOACHIM DRECHSLER
aus Hannover

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Darstellung und Eigenschaften einiger Imidoylchloride und -fluoride

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HANS-JOACHIM DRECHSLER
aus Hannover

Marburg 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 7. Februar 1979
Tag der mündlichen Prüfung : 7. Februar 1979
Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität in Marburg/Lahn auf Anregung und unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme.

Für seinen stets hilfreichen Rat und die mir jederzeit erwiesene großzügige Unterstützung möchte ich ihm an dieser Stelle herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0001

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Synthese von Carbimidoylchloriden	5
2.1.	Synthese von N-Chlormethyl-carbimidoylchloriden	6
2.2.	Darstellung von N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a)	23
3.	Synthese und Eigenschaften einiger Imidoylfluoride	25
3.1.	IR-Spektren der Imidoylfluoride	30
3.2.	^{1}H-NMR-Spektren der isolierten Imidoylfluoride	33
4.	^{13}C-NMR-Spektren von Imidoylchloriden und -fluoriden	36
5.	Umsetzungen von Diazomethan mit Imidoylhalogeniden	52
6.	Ringschlußreaktionen mit N-Chlormethylbenzimidoylchlorid (47a)	64
6.1.	Umsetzung mit Benzamidin (69)	66
6.2.	Umsetzungen mit 2-Aminopyridin (72) und 2-Aminobenzothiazol (74)	69
6.3.	Cyclisierung mit N,N'-Dimethylthioharnstoff (80)	75
7.	Andere versuchte Ringschlußreaktionen	84
8.	Umsetzungen von N-Halogenmethylamiden mit Phosphorpentahalogeniden	85
9.	Umsetzungen von N-Alkyl-carbimidoylchloriden mit Paraformaldehyd	96
10.	Darstellung von N,N-Bis-chlormethylcarbonsäureamiden	99
11.	Zusammenfassung	103
12.	Literaturverzeichnis	160

Seite

1,3-Dimethyl-6-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-triazin-2-thion (81) 137

3-Methyl-2-methylimino-6-phenyl-2,4H-1,3,5-thiadiazin (82) 138

3-Methyl-2-methylimino-4-phenyl-2,6H-1,3,5-thiadiazin (83) 140

2,6-Diphenyl-4H-1,3,5-thiadiazin (84) 141

N,N-Bis-brommethyl-benzamid (91a) 142

N-Brommethyl-2,2,2-trichloracetamid (87) 144

1,2,2-Tribrom-1-ethoxi-ethan (96) 145

2,2-Dibromacetaldehyd-diethylacetal (101) 147

N-Chlormethyl-N-methyl-benzamid (108) 148

N-Chlormethyl-N-methyl-trichloracetamid (109) 150

N,N-Bis-chlormethyl-acetamid (112) 151

N,N-Bis-chlormethyl-benzamid (91b) 153

N,N-Bis-chlormethyl-trichloracetamid (116) 156

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-trichloracetyl-diamino-methan (117) 157

1,3,5-Tris-ethoxicarbonyl-hexahydro-1,3,5-triazin (119) 158

Experimenteller Teil

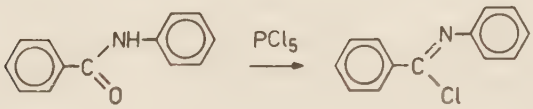
	Seite
Allgemeine Bemerkungen	107
N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11)	109
Phosphorsäuredichlorid-bis(chlormethyl)amid (16)	110
1,3-Bis(chlormethyl)-2,2,2,4,4,4-hexachlor-1,3,2,4-diazaphosphetidin (17)	112
N-Cyclohexyl-benzimidoylchlorid (43a)	113
N-Cyclohexyl-acetimidoylchlorid (44a)	114
N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a)	115
N-Methyl-benzimidoylchlorid (46a)	117
N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a)	118
N-Cyclohexyl-benzimidoylfluorid (43b)	119
N-Cyclohexyl-acetimidoylfluorid (44b)	121
N-Methyl-trichloracetimidoylfluorid (45b)	123
N-Methyl-benzimidoylfluorid (46b)	124
N-Fluormethyl-benzimidoylfluorid (47b)	125
1-Chlormethyl-5-trichlormethyl-1,2,3,-triazol (61)	127
2,6-Diphenyl-1,4-dihydro-1,3,5-triazin (70)	129
2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (71)	131
3-Phenyl-1H-2,4,8a-triazanaphthalin (73)	132
3-Phenyl-1H-benzothiazolo[3,2-a]-s-triazin (75) bzw. 1-Phenyl-3H-benzothiazolo[3,2-a]-s-triazin (75a)	134

Theoretischer Teil

1. Einleitung

Das erste Carbimidoylhalogenid wurde 1858 durch C. Gerhardt [1] beschrieben, der N-Phenyl-benzimidoylchlorid (1) aus einem Ansatz von Benzanilid (2) mit Phosphorpentachlorid isolieren konnte. Zwar waren derartige Umsetzungen schon vorher durchgeführt worden [2,3], aber man hatte bis dahin offenbar nur Zersetzungsprodukte der empfindlichen Imidoylhalogenide erhalten.

In der Folgezeit untersuchten insbesondere O. Wallach [4] und J. von Braun [5] die Chemie dieser Verbindungsklasse und schufen damit die Grundlage für alle nachfolgenden Arbeiten.



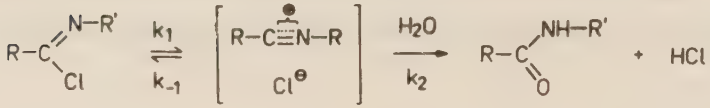
2 1

Schema 1

Als funktionelle Gruppe besitzen die Carbimidoylhalogenide das Strukturelement -C(Hal)=N-. Hinsichtlich Substitution des Halogenatoms zeigen Imidoylhalogenide ein ähnliches Verhalten wie ihre Sauerstoffanaloga, die Carbonsäurechloride. Das Halogenatom liegt kovalent gebunden vor und besitzt im Vergleich zu Alkyl- oder Arylhalogeniden durch Substitution des sp^2-Kohlenstoffs mit einem Heteroatom aufgrund elektronischer

Effekte erhöhte Reaktivität. Im Unterschied zu den Carbonsäurehalogeniden kommt aber bei den Carbimidoylhalogeniden zu dem elektronischen Effekt des Substituenten R noch der des Restes R'.

Für die Solvolyse von Imidoylhalogeniden in wäßrigem Aceton geben I. Ugi und Mitarbeiter [6] einen zweistufigen, nucleophilen Substitutionsmechanismus annähernd erster Ordnung an, der über eine Nitriliumchlorid-Zwischenstufe 3 verlaufen soll:



3

Schema 2

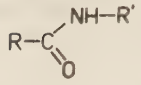
Nach Ugis Untersuchungen reagieren Imidoylchloride mit aliphatischen Substituenten R oder R' mit Wasser schneller als analoge aromatische Derivate; für die Reaktivität gilt folgende Reihenfolge:

$$\text{Alk-CCl=N-Alk} \gg \text{Ar-CCl=N-Alk} > \text{Ar-CCl=N-Ar}$$

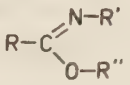
Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wird durch elektronenziehende Substituenten am Kohlenstoff oder am Stickstoff herabgesetzt; Reste mit entgegengesetztem Effekt beschleunigen die Reaktion. Daß die nucleophile Substitution des Halogenatoms in Carbimidoyl-

halogeniden in jedem Fall der von Ugi gefundenen Kinetik folgt, ist nicht anzunehmen. A.F. Hegarty [7] stützt zwar in einer nachfolgenden Veröffentlichung Ugis Ergebnisse, Z. Rappoport [8] aber diskutiert für die Aminolyse aromatischer Imidoylchloride auch andere Reaktionsmechanismen. Im Vergleich dazu läuft die Solvolyse von Acylhalogeniden je nach Substitution und äußeren Bedingungen teils synchron, teils nach einem Additions-Eliminations-, teils nach einem S_N1-Mechanismus ab. Eine Übersicht gibt A. Kivinen [9].

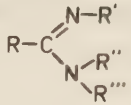
Die nucleophile Substitution des Halogenatoms in Imidoylhalogeniden ergibt je nach Art des Nucleophils Carbonsäureamide, Imidoester, Amidine etc.



4a



4b



4c

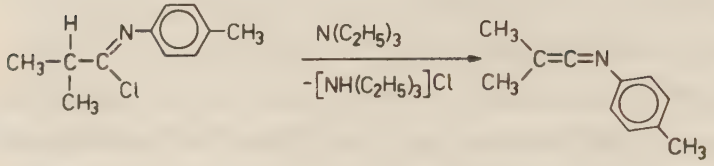
Schema 3

Die Thermolyse von Imidoylchloriden, die häufig schon bei der Destillation eintritt, trennt diese in das jeweilige Nitril und Alkylhalogenid.

5a 5b

Schema 4

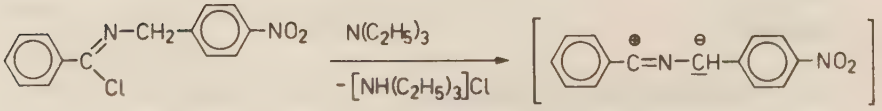
Gleichzeitige Abspaltung von α_C-Wasserstoff und Halogen liefert das Ketenimin [10] 6.



6

Schema 5

Die Elimination von Chlorwasserstoff aus einem Molekül mit einem α_N-Wasserstoff wird zur Bildung von 1,3-Dipolen 7 herangezogen, deren Existenz durch Umsetzung mit geeigneten Substraten zu Heterocyclen bewiesen wurde [11].



7

Schema 6

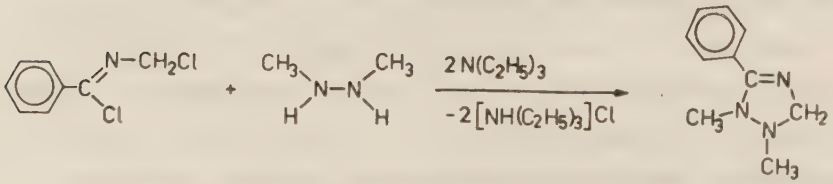
Meine Aufgabe bestand darin, bislang nicht bekannte Imidoylchloride zu isolieren und deren chemische und spektroskopische Eigenschaften zu charakterisieren. Das nächste Ziel war die Synthese und die spektroskopische Beschreibung von Imidoylfluoriden, die im Vergleich zu den Chloriden in der Literatur nur vereinzelt erwähnt werden; die Chloride zeichnen sich gegenüber den Fluoriden sowohl durch leichtere Zugänglichkeit als auch durch höhere Beständigkeit aus. Weiterhin sollte die Möglichkeit zur Darstellung von Heterocyclen aus Imidoylhalogeniden mit entsprechenden Nucleophilen überprüft werden.

2. Synthese von Carbimidoylchloriden

Die Standardmethode zur Synthese von Imidoylchloriden geht auf die eingehenden Untersuchungen von O. Wallach [4] und J. von Braun [5] zurück. Dabei wird allgemein das N-monosubstituierte Carbonsäureamid in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff o.ä. gelöst und mit einer äquimolaren Menge Phosphorpentachlorid versetzt, wobei die Bildung des Imidoylchlorides häufig bereits bei Raumtemperatur eintritt. Andere, spezielle Chlorierungsmittel stellen Phosgen [6] und Thionylchlorid [6] dar; diese erleichtern die Aufarbeitung des Rohansatzes dadurch, daß ausschließlich gasförmige Nebenprodukte anfallen.

2.1. Synthese von N-Chlormethyl-carbimidoylhalogeniden

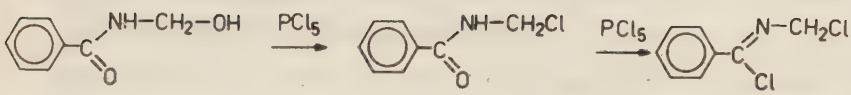
In einer Patentschrift [12a] der Hoechst A.G. beschreiben H. Böhme und K.H. Ahrens ein Verfahren zur Darstellung substituierter N- -Halogenmethyl-carbonsäureimidhalogenide. Dieser vorher nicht bekannte Verbindungstyp ist durch zwei reaktive Halogenatome gekennzeichnet und vereinigt gleichzeitig die Reaktionsmöglichkeiten der Carbimidoylhalogenide mit denen der N-α-Halogenmethylamide. Als typischer Vertreter dieser Gruppe cyclisiert N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) mit N,N'-Dimethylhydrazin (9) in Gegenwart von Triäthylamin zu einem 5 H-1,2,4-Triazolin 10 [12b]. Durch Variation des Nucleophils können verschiedene Heterocyclen entstehen.



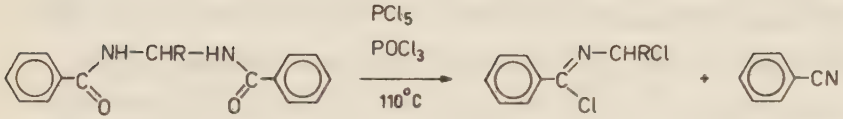
47a 9 10

Schema 7

Die Synthese von N-Chlormethyl -carbimidoylchloriden geht von N-Hydroxymethyl-carbonsäureamiden [13] aus, die über die N-Chlormethylamide mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden N-Chlormethyl-imidoylchloride übergeführt werden, z.B.[14,15]:



47a



Schema 8

Die Darstellung weiterer N-Chlormethyl-arylcarbimidoylchloride beschreibt G. Rumbaur [15]. Die Synthese von N-(α-Chloralkyl)-benzimidoylchloriden kann, wie in einer ganz kürzlich erschienenen Veröffentlichung russischer Autoren gezeigt ist, auch von Aminalen ausgehen [15b].

In Anlehnung an die erwähnte Patentschrift [12a] sollte N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11) synthetisiert werden. Diese Verbindung ist bislang nicht beschrieben und könnte auf Grund ihrer Substitution eine besondere Bereitschaft zur Umsetzung mit Nucleophilen, z.B. nach einem AE-Mechanismus, zeigen.

Wie Vorversuche ergeben hatten, erforderte die Umsetzung von N-Chlormethyl-trichloracetamid (12) [14] mit Phosphorpentachlorid zum Imidoylchlorid 11 drastischere Bedingungen als üblich. Die allgemein benutzte Darstellungsmethode, ein inertes Lösungsmittel zu verwenden und gegebenenfalls den Ansatz mehrere Stunden unter Rückfluß zu erhitzen, führte selbst in Xylol (Sdp. ca. 135 °C) nicht zum Ziel. Den gewünschten Verlauf hingegen nahm die Reaktion bei direktem Verschmelzen des

Amids 12 mit der äquimolaren Menge Phosphorpentachlorid. Anhand des IR-Spektrums des Rohproduktes waren im Verlauf von etwa 90 Minuten das völlige Verschwinden der für die Carbonsäureamide charakteristischen IR-Banden bei 3420 cm^{-1}, 1731 cm^{-1} und 1519 cm^{-1} zu beobachten; stattdessen trat bei 1670 cm^{-1} eine intensive Bande im Bereich der Absorption einer C=N-Valenzschwingung von Imidoylchloriden auf [16]. Außerdem war, wie auch die Bande bei 1810 cm^{-1} belegte, teilweise Spaltung zu Trichloracetylchlorid (13) eingetreten. Während dem IR-Spektrum zufolge die Bildung des gewünschten Imidoylchlorides 11 wahrscheinlich war, brachte das ^{1}H-NMR-Spektrum keine zusätzliche Information. Hier ließ sich, ebenso wie im IR-Spektrum, die Umsetzung des Carbonsäureamids 12 z.B. am Verschwinden der breiten NH-Absorption bei 7,5 ppm zeitlich verfolgen; an die Stelle des Dubletts der Methylengruppe des Säureamids 12 bei 5,37 ppm trat aber nicht das erwartete Singulett, sondern im Bereich von 4,9 - 5,9 ppm eine Gruppe aus insgesamt sieben intensiven Signalen.

Zur Aufarbeitung wurde die stechend riechende Schmelze mit Hilfe einer Umkehrfritte von ausgefallener gelblichweißer Festsubstanz abgetrennt und anschließend destilliert. Die bei vermindertem Druck erhaltenen ersten Fraktionen bestanden aus Phosphoroxidchlorid (14) sowie Trichloracetylchlorid (13), die sich IR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Substanzen nachweisen ließen. Die weitere Destillation führte zur Isolierung einer zu Tränen reizenden und stechend riechenden Flüssigkeit, deren IR-Spektrum die schon erwähnte Bande

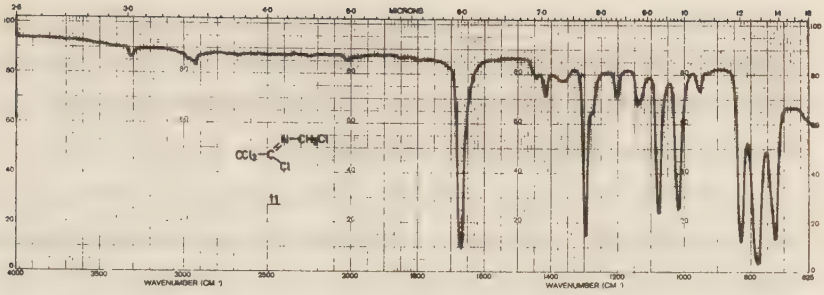
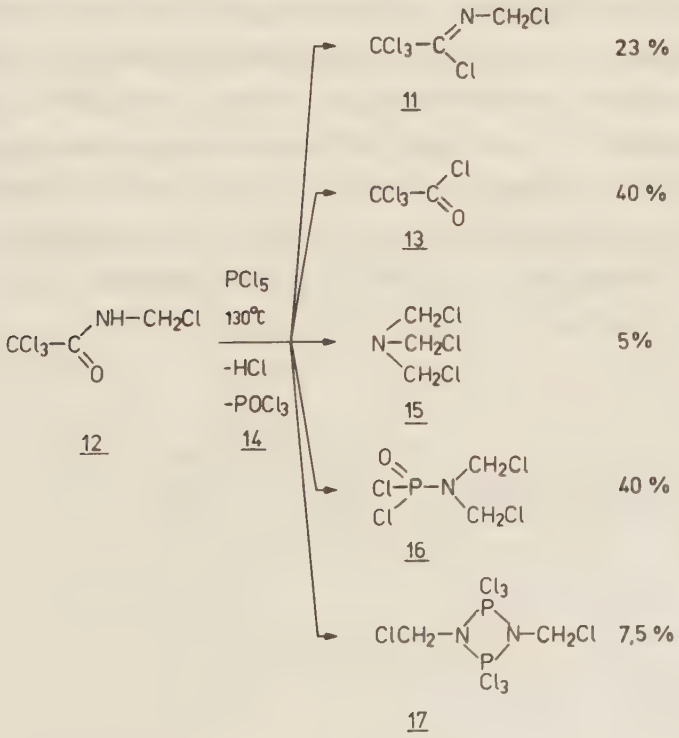


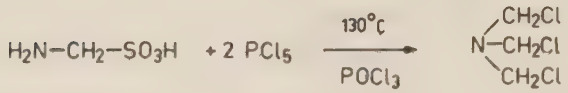
Abb. 1 : IR-Spektrum des Imidoylchlorides 11



Schema 9

bei 1670 cm^{-1} aufwies. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte allein bei 5,37 ppm das erwartete Singulett und belegte wie die zusätzlich durchgeführte Analyse, das ^{13}C-NMR-Spektrum und das Massenspektrum die angenommene Struktur 11.

Als Verunreinigungen befanden sich im Vor- und im Nachlauf zwei verschiedene Substanzen, die beide, was ihre Identifizierung erleichterte, beim Stehenlassen der Fraktionen getrennt auskristallisierten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der groben, farblosen Kristalle, die im Nachlauf des Imidoylchlorides angefallen waren, zeigte in Deuterochloroform bei 5,17 ppm ein einziges Singulett, und anhand des IR-Spektrums sowie des Schmelzpunktes konnte diese Verbindung als Tris(chlormethyl)amin (15) identifiziert werden. Diese Substanz war bereits von T. Moeller und A.H. Westlake [17] z.B. durch Erhitzen von Aminomethansulfonsäure (18) mit Phosphorpentachlorid erhalten und weitgehend beschrieben worden; sie fällt außerdem an als Spaltprodukt bei der Darstellung von substituierten N-Chlormethyl-benzimidoylchloriden [15].



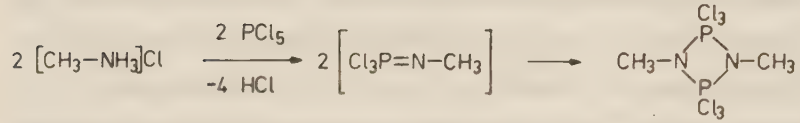
18 15

Schema 10

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der im Vorlauf auskristallisierten Substanz wies ein Triplett bei 5,37 ppm auf mit einer Kopplungskonstanten von 29 Hz und ließ vermuten, daß eine phosphororganische Verbindung entstanden war. Tatsächlich enthielt die äußerst hydrolyseempfindliche Substanz neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor auch Phosphor und besaß die Bruttoformel CH_2Cl_4NP.-Diese Kristalle waren im übrigen mit der bei der Aufarbeitung von 11 abfiltrierten gelblichweißen Festsubstanz identisch. - Das in Deuterochloroform aufgenommene ^{1}H-entkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte eine einzige Resonanzlinie bei +78,85 ppm (diese Verschiebung bezieht sich auf 85prozentige, wäßrige Phosphorsäure als externer Standard).

Da im ^{31}P-NMR-Spektrum die chemische Verschiebung der Signale allgemein sehr von der Koordinationszahl des Phosphors abhängt [18,19a], belegte der gefundene stark positive Wert die Anwesenheit chemisch äquivalenter Kerne der Koordinationszahl fünf. Der Vergleichswert zu Phosphorpentachlorid in Methylenchlorid beträgt +80 ppm [18]. Die Zahl der beschriebenen Phosphorverbindungen dieser Koordinationszahl ist gering, und bislang wurde u.a. eingehend das Dimere des N-Methyl-trichlorphosphinimins (19) untersucht [20-25]. Dieses fällt beim Kochen von Methylammoniumchlorid mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff als kristallines Produkt an, und ihm wurde aufgrund des IR-Spektrums [20], der Bestimmung der Molekülmasse [20] und einer Röntgenstrukturanalyse [21] die Struktur des Dimeren 20 zugeordnet; durch Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratome mit den Protonen erscheinen letztere

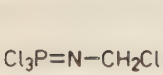
in Verbindung 20 im ^{1}H-NMR-Spektrum zu einem Triplett mit $^{3}J_{HCNP}$ = 20,0 Hz aufgespalten. Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 20 in $CHBr_3$ zeigt bei +78,2 ppm nur eine Phosphorresonanz [23].



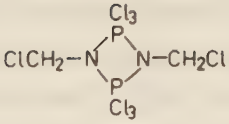
19 20

Schema 11

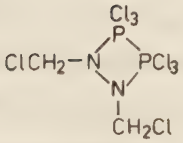
Aufgrund der an 20 gefundenen Ergebnisse war entsprechend auch für 17 die Struktur eines 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins mit alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen und pentakoordiniertem Phosphor anzunehmen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ließ die Struktur des monomeren Phosphinimins 21 ausschließen; durch Kopplung mit dem Phosphor sollten die Protonen hier zum Dublett aufgespalten erscheinen. Bei Vorliegen der Struktur 22 mit nicht alternierenden Heteroatomen wäre für das ^{1}H-NMR-Spektrum durch Kopplung der Protonen mit den Phosphoratomen in erster Näherung eine Aufspaltung zu einem verdoppelten Dublett zu erwarten. Ein zusätzlich durchgeführtes Massenspektrum bestätigte 17 gegenüber 21; zwar war kein Molekülion, dafür u.a. dessen



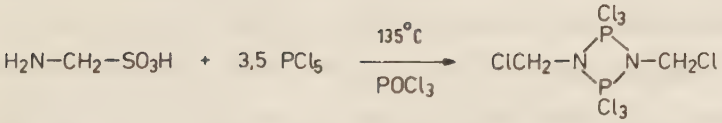
21



17



22



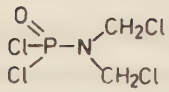
18 17

Schema 12

Spaltprodukt $M^+ - {}^{35}Cl$ nachweisbar. Im unentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum erfährt das durch geminale Kopplung erzeugte Triplett bei 54,93 ppm ($^1J_{CH}$ = 168,1 Hz) zusätzliche Feinaufspaltung durch die Protonen der anderen Methylengruppen ($^5J_{CNPNCH}$ = 0,8 Hz) und belegt damit die Struktur 17 gegenüber 21. Die ^1H-Entkopplung des ^{13}C-NMR-Spektrums lehrt, daß die Aufspaltung

des Methylensignals allein auf ^{13}C-^{1}H- und nicht auf ^{1}H-^{13}C-^{31}P-Wechselwirkungen beruht. Die Durchsicht der Literatur ergab, daß 17 bereits auf anderem Wege synthetisiert worden war [17,26]. Neben dem schon erwähnten Tris(chlormethyl)amin (15) war dieses von T. Moeller [17] aus einem Ansatz von Aminomethansulfonsäure (18) mit Phosphorpentachlorid isoliert und teilweise beschrieben worden; das bandenarme IR-Spektrum sowie der Schmelzpunkt zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den Literaturangaben [17].

Die Destillation des Sumpfes lieferte in relativ hoher Ausbeute ein weiteres phosphorhaltiges Nebenprodukt, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ ein Dublett bei 5,35 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 17 Hz zeigte. Durch Breitbandentkopplung des Phosphorkernes war zusätzlich im ^{1}H-NMR-Spektrum mit nur einem Singulett nachzuweisen, daß die Aufspaltung des Protonensignals allein durch Kopplung des Protons mit einem Phosphorkern herrührte. Dem ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektrum mit einer einzigen Resonanzlinie bei -13,35 ppm ist zu entnehmen, daß die Verbindung nur eine Sorte von vermutlich tetrakoordinierten Phosphoratomen enthält [18]. Das ^{13}C-NMR-Spektrum beweist die Anwesenheit chemisch äquivalenter Methylenkohlenstoffe, deren Resonanzsignale sowohl durch geminale Phosphor- als auch durch long-range-CH-Kopplung zusätzliche Aufspaltung erfahren. Zusammen mit der in der Elementaranalyse gefundenen Bruttoformel $C_2H_4Cl_4NOP$ und dem durchgeführten Massenspektrum war die Struktur eines Phosphorsäuredichlorid-bis(chlormethyl)amids (16) anzunehmen.



16

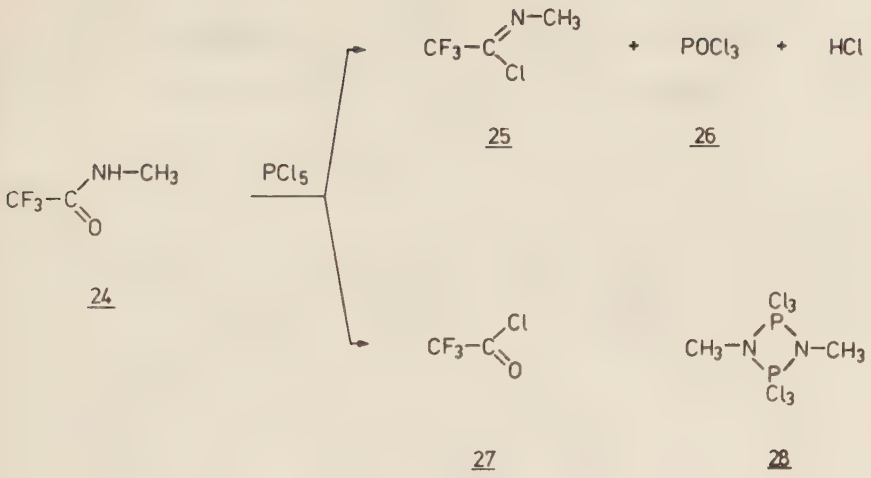
Die im ^{1}H-NMR-, ^{31}P-NMR- sowie ^{13}C-NMR-Spektrum gefundenen Daten stehen in Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturwerten [18,19a-c] und stützen die getroffene Strukturzuordnung. In gleicher Weise entspricht im IR-Spektrum die Lage der für die Verbindung 16 charakteristischen P=O-Valenzschwingung bei 1277 cm^{-1} gefundenen Erfahrungswerten [27a].

Wie ^{1}H-NMR-Spektren von N-disubstituierten Carbonsäureamiden zeigen, ist die freie Drehbarkeit der Aminogruppe um die CN-Bindung durch deren teilweisen Doppelbindungscharakter eingeschränkt [28a]. Da bisher ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen über eine theoretisch mögliche Rotationsbehinderung um eine P-N-Bindung bei Phosphorsäureamiden fehlen, wurden von 16 in $CFCl_3$ mehrere ^{1}H-Tieftemperaturspektren aufgenommen. Der Nachweis eines partiellen Doppelbindungscharakters der P-N-Bindung war aber selbst bei -110° C nicht zu erbringen. Aus technischen Gründen waren tiefere Temperaturen nicht erreichbar. Die bislang gefundenen Aktivierungsenergien für die Rotationsbarriere einer P-N-Bindung wurde an einigen Phosphinaminen nach der Eyring -Gleichung mit 8,4 - 10,5 kcal/mol be-

rechnet [29]. Die Koaleszenztemperaturen in den vermessenen ^{1}H-NMR-Spektren betrugen -120 bis -50° C.

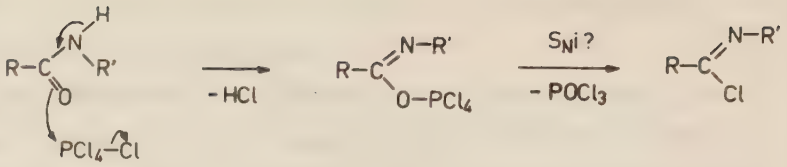
Insgesamt lieferte die Schmelze zur Darstellung von 11 ein Gemisch aus sieben verschiedenen Substanzen (Schema 9); für das Entstehen weiterer gibt es keine Anhaltspunkte. Durch Variation von Temperatur, Reaktionszeit sowie Aufarbeitungsweise war die Ausbeute an 11 auf maximal 23 % d.Th. (ber. auf eingesetztes Carbonsäureamid) zu steigern; stets war das rohe Imidoylchlorid 11 von den genannten sechs Nebenprodukten begleitet. Wie ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbar war, führte Verlängerung der Schmelzdauer sowie Erhöhung der Temperatur zu einer langsamen Abnahme der Konzentration an Imidoylchlorid 11 unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeuten von Tris(chlormethyl) amin (15) und Phosphamidsäuredichlorid 16.

Ähnliche Komplikationen sind auch bei der Darstellung von N-Methyl-trifluoracetimidoylchlorid (25) bekannt geworden [30]. Beim Versuch der Synthese dieser Verbindung aus N-Methyltrifluoracetamid (24) mit Phosphorpentachlorid fand man, daß neben den erwarteten Produkten 25 und 26 in hoher Ausbeute das 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin 28 und Säurechlorid 27 entstanden war.

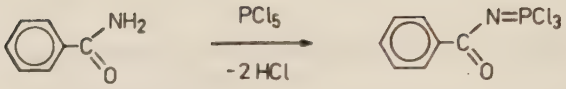


Schema 13

Systematische Untersuchungen über den Bildungsmechanismus von Imidoylhalogeniden aus monosubstituierten Carbonsäureamiden und Phosphorpentachlorid, Phosgen oder Thionylchlorid fehlen bislang anscheinend völlig. In einigen Fällen wurde eine faßbare Zwischenstufe der Art 29 isoliert [31], deren Bildung durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms auf das Phosphorhalogenid erklärbar ist (Schema 14). Die nachfolgende Abspaltung von Phosphoroxidchlorid unter Bildung des Imidoylchlorides ist beispielsweise über eine intramolekulare, nucleophile Substitution des sp^2-Kohlenstoffs zu beschreiben; es sind dafür auch andere Mechanismen zu diskutieren; endgültige Untersuchungen stehen noch aus.



29

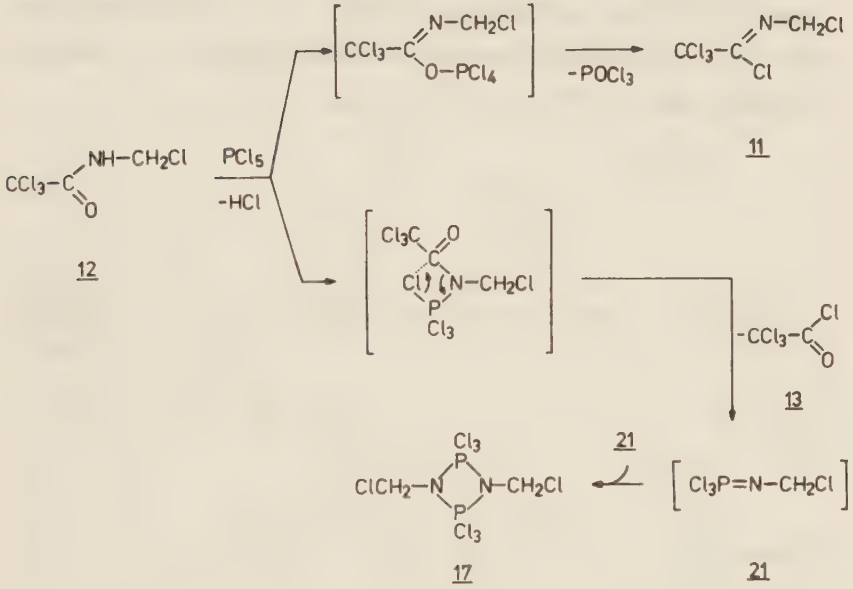


30 31

Schema 14

Im Gegensatz zu primären Amiden, die mit Phosphorpentachlorid die N-substituierten Derivate des Phosphorimidtrichlorids 31 liefern [32], also PN-Bindungen ausbilden, zeigen die sekundären, wie die ausschließliche Bildung von Imidoylchlorid beweist, ein ganz anderes nucleophiles Verhalten. Eine Ausnahme stellen die stark elektronegativ substituierten sekundären Amide 12 und 24 dar. Diese vereinigen, wie man aus der Bildung von 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin neben der von Imidoylchlorid herleiten könnte, die nucleophilen Eigenschaften der sekundären Amide mit denen der primären. Die extrem elektronenziehenden Substituenten am sp^2-Kohlenstoff gleichen offenbar die Elektronendichten am Sauerstoff- und Stickstoffatom einander so an, daß der in sekundären Amiden allgemein weniger nucleo-

phile Stickstoff - anzunehmen aus der bevorzugten Bildung des Imidoylchlorides - in seiner Nucleophilie mit dem Sauerstoffatom konkurriert. Das Schema 15 zeigt die beiden denkbaren Reaktionswege zur Bildung von 11, 13 und 17.

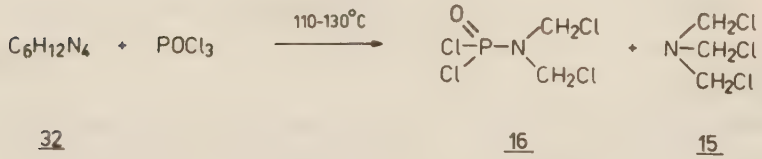


Schema 15

Außer den in Schema 15 erwähnten Substanzen ließen sich Tris(chlormethyl)amin (15) sowie Amidophosphorsäurederivat 16 isolieren; analoge Produkte waren von W.P. Norris und

H.B. Jonassen [30] nicht genannt worden, und es ergibt sich die Frage nach der Herkunft von 15 und 16.

Analog der Bildung von Tris(chlormethyl)amin (15) [33] könnte das Phosphorylamid 16 aus Hexamethylentetramin (32) und Phosphoroxidchlorid entstehen. Tatsächlich gelang es, das Phosphorylamid 16 neben wenig 15 sowie nicht identifizierbaren phosphorhaltigen Polymeren nachzuweisen, nachdem ich 32 und Phosphoroxidchlorid im Molverhältnis 1:6 neunzig Minuten lang auf 110 - 130 °C erhitzt hatte.



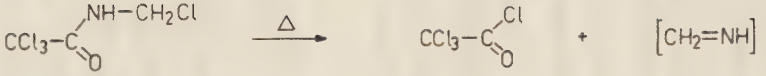
32 16 15

Schema 16

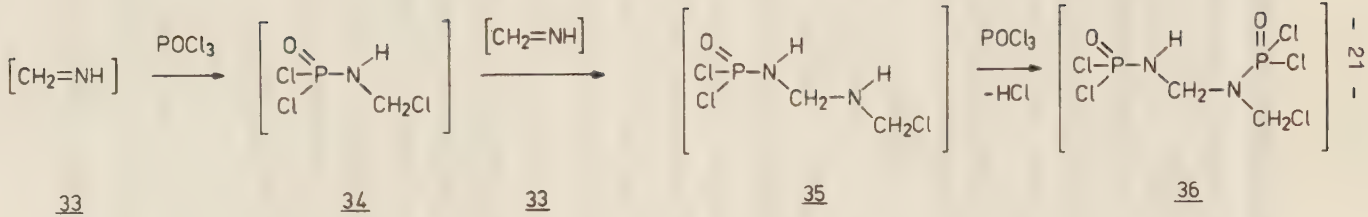
Die Bildung des substituierten Phosphamidsäuredichlorids 16 in der Schmelze von 12 und Phosphorpentachlorid läßt sich mit aus dem Amid 12 entstandenen Formaldehydimin (33) erklären, welches zusammen mit Trichloracetylchlorid (13) aus 12 durch thermische Spaltung hervorgehen könnte.

Die Verbindung 33, die auch als Vorstufe bei der Bildung von Hexamethylentetramin (32) aus Formaldehyd und Ammoniak aufgefaßt wird [34], könnte nach folgendem hypothetischen

Schema 17



12 13 33



33 34 33 35 36

37 16

Reaktionsschema mit dem aus Phosphorpentachlorid und Amid 12 entstandenen Phosphoroxidchlorid reagieren (Schema 17).

Der erste Reaktionsschritt, ein elektrophiler Angriff von Phosphoroxidchlorid auf das Methylenimin (33), führt zur Bildung des hypothetischen N-Chlormethyl-phosphorsäuredichloridamids (34). Über nachfolgende Reaktionen wird dieses durch Methylenimin (33) und Phosphoroxidchlorid in das unsymmetrisch substituierte Aminal 36 übergeführt, das mit Phosphoroxidchlorid unter Spaltung einer CN-Bindung in das Phosphorsäuredichlorid-bis(chlormethyl)amid (16) zerfällt. Dieser letzte Schritt entspricht formal der von H. Böhme und Mitarbeitern [35] eingehend untersuchten Spaltung von N,N-Aminalen mit Carbonsäurechloriden oder anorganischen Halogeniden unter wasserfreien Bedingungen. Intermediär könnte ein Acylammoniumaddukt entstehen, das unter Trennung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in das Amid 37 und Iminiumchlorid 36 zerfällt. Die Isolierung des Amids 37 gelang allerdings nicht.

Ohne weitere, umfassendere Untersuchungen, die aber nicht das Thema dieser Arbeit darstellen, sind keine exakten Angaben über die sicherlich komplexe Bildungsweise des Phosphorylamids 16 sowie des tertiären Amins 15 aus N-Chlormethyl-carbonsäureamid 12 zu machen. 15 leitet sich vermutlich auf ähnliche Weise wie 16 her.

2.2. Darstellung von N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a)

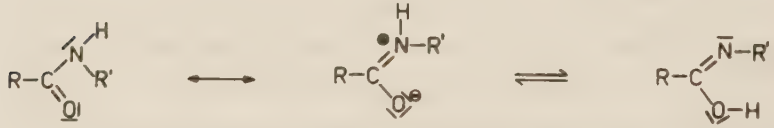
Um zu überprüfen, ob mit der Darstellung des bis dahin nicht beschriebenen N-Methyl-trichloracetimidoylchlorids (45a) ähnliche Komplikationen wie oben beschrieben auftreten, wurde das entsprechende Carbonsäureamid 38 bei 130° C mit Phosphorpentachlorid verschmolzen. Der Fortgang der Umsetzung wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch anhand der NH-Absorption von 38 bei 7,15 ppm

38 45a

Schema 19

verfolgt. Dieses Signal war im Gegensatz zu dem des N-Chlormethylamids 12 bereits nach 30 Minuten völlig verschwunden, und das Dublett der N-Methylgruppe bei 3,05 ppm in 38 war durch ein Singulett bei 3,44 ppm ersetzt worden. Die anschließende Destillation lieferte bei 61° C / 13 Torr eine stechend riechende Flüssigkeit, deren IR-Spektrum bei 1682 cm^{-1} eine für Imidoylchloride charakteristische Absorption zeigte. Das bereits erwähnte ^{1}H-NMR- sowie das ^{13}C-NMR-Spektrum, das Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigten, daß es sich bei der Hauptfraktion um das angenommene Imidoylchlorid 45a

handelte [+]. Dieses entsteht offenbar - wie die hohe Reinausbeute von 85 % der Theorie belegt - quantitativ aus dem N-Methylcarbonsäureamid 38. Vergleicht man das Reaktionsverhalten dieser Verbindung 38 mit dem der N-Chlormethylverbindung 12, so fällt auf, daß 38 gegenüber Phosphorpentachlorid sowohl erhöhte Reaktivität als auch eindeutiges Reaktionsverhalten mit der Bildung nur eines einzigen Produktes zeigt. Eine denkbare Erklärung mag u.a. in den elektronischen Eigenschaften der N-Chlormethylgruppe zu suchen sein, ihr Elektronenacceptorcharakter würde den zwitterionischen Charakter im Sinne der Grenzformel 40 benachteiligen, die eine der Voraussetzungen zur Bildung von Imidoylhalogeniden darstellt. Ein elektronenspendender N-Substituent R' würde gegensinnig wirken.



39 40 41

Schema 20

+) N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a) wurde fast gleichzeitig mit der hier genannten Isolierung von J. Goerdeler und Mitarbeitern [36] beschrieben. Die Darstellung erfolgte aus N-Methyl-2,2-dichloracetamid mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff; die Substanz wurde spektroskopisch nicht charakterisiert.

Daß das nucleophile Verhalten des Carbonsäureamids in beträchtlichem Maß vom C-Substituenten beeinflußt wird, zeigt unter anderem der Vergleich N-Methyl-trichloracetamid (38) sowie N-Methyl-trifluoracetamid (24). Nur letzteres fungiert aufgrund des extrem elektronenziehenden Charakters der Trifluormethylgruppe als ambidentes Nucleophil, wie durch die Reaktionsprodukte der Umsetzungen mit Phosphorpentachlorid belegt wird. N-Chlormethyl-benzamid (42) wird im Gegensatz zu N-Chlormethyl-trichloracetamid (12) mit Phosphorpentachlorid ausschließlich zum Imidoylchlorid umgesetzt; zur vollständigen Klärung des Reaktionsmechanismus sind noch weitere Experimente erforderlich.

3. Darstellung und Eigenschaften einiger Imidoylfluoride

Imidoylfluoride sind wegen ihrer Unbeständigkeit, aber auch wegen ihrer schlechten Zugänglichkeit nur selten beschrieben worden. So berichteten R.F. Merrit und F.A. Johnson [37] 1967 über die Tieftemperaturfluorierung von N-Benzyliden-tert -butylamin, die N-(tert -Butyl)-benzimidoylfluorid lieferte. Dieses konnte allerdings nur als Rohprodukt isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Bereits bei Raumtemperatur erfolgte innerhalb weniger Minuten quantitative Zersetzung unter anderem zu Benzonitril. Anstelle elementaren Fluors verwendeten J. Leroy und Mitarbeiter [38] zur Fluorierung von N-Cyclohexyl-

benzylidenamin Fluoroxytrifluormethan (CF_3OF), wobei das Imidoylfluorid 43b laut Angabe in etwa 45prozentiger Ausbeute entstand. - Die Verfasser nennen allerdings weder Reinigungsmethode, Siede- bzw. Schmelzpunkt, Analysendaten noch vollständige ^{1}H-NMR- und IR-Ergebnisse.

J.R. Norell [39] gelang 1969 die Isolierung von drei Imidoylfluoriden als stabile Produkte aus der Addition von Olefinen an Nitrile unter Verwendung von flüssigem Fluorwasserstoff als Lösungsmittel. Diese der Ritter-Reaktion entsprechenden Umsetzung liefert Imidoylfluoride, die sich von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren ableiten und N-Alkylsubstituenten tragen. So führt die Umsetzung von Benzonitril und Cyclohexen in flüssigem Fluorwasserstoff zu N-Cyclohexyl-benzimidoylfluorid (43b).

43b

Schema 21

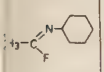
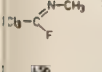
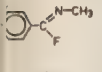
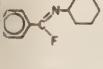
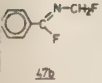
Die Methode das Halogenatom mit Hilfe von Silberfluorid zu ersetzen, erscheint nach den Ergebnissen von H. Ulrich und Mitarbeitern [31] sowie R.A. Mitsch und Mitarbeitern [40] nur begrenzt anwendbar.

Da die bisher eingeschlagenen Wege [31,40] zur Darstellung von Imidoylfluoriden einerseits nur zu erheblich verunreinigten Rohprodukten geführt hatten, andererseits apparativ recht aufwendig erschienen, sollte nach einer verbesserten Synthesemöglichkeit gesucht werden.

Im Zusammenhang mit kronenetherkatalysierten Reaktionen berichteten C.L. Liotta et al. [41] kürzlich über die Darstellung von Acetylfluorid aus Acetylchlorid. Dieses wurde bereits bei Raumtemperatur in Acetonitril unter Verwendung von 18-Crown-6 und Kaliumfluorid quantitativ in das Säurefluorid übergeführt. Kronenether stellen makrocyclische Polyether dar, die je nach Ringgröße Metallkationen aus ihren Salzen in aprotischen, polaren und unpolaren Lösungsmitteln selektiv zu komplexieren vermögen; das Anion verbleibt als Gegenion außerhalb des Komplexes und erfährt durch Ausbildung eines ligandengetrennten Ionenpaares eine Aktivierung als Nucleophil [42]. Mit Hilfe des speziell Kalium-komplexierenden Kronenethers 18-Crown-6 läßt sich z.B. Kaliumfluorid in wasserfreiem Acetonitril auflösen, wobei das Fluoridanion, das in dipolaren, protischen Lösungsmitteln ein sehr schwaches Nucleophil darstellt, das Chloridanion in dessen Nucleophilie übertrifft und es in entsprechenden Verbindungen zu ersetzen vermag [41]. Diese Methode sollte, wenn sie in entsprechender Weise auch auf Imidoylchloride anwendbar wäre, den beschriebenen Synthesen zumindest wegen ihrer leichteren Durchführbarkeit sowie äußerst schonenden Bedingungen überlegen sein. Im Gegensatz zur Methode J.R. Norells [39] wären auf diese Weise auch N-Aryl-imidoylfluoride darstellbar.

Tatsächlich nahm die Umsetzung einiger Imidoylchloride den gewünschten Reaktionsverlauf. Bei Verwendung von 5 Molprozent Kronenether pro Mol auszutauschendem Halogen werden die Imidoylfluoride in fast allen Fällen innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur quantitativ gebildet. Lediglich zur Darstellung von N-Methyl-trichloracetimidoylfluorid (45b) wurde zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit die vierfache Menge Kronenether benutzt sowie bei erhöhter Temperatur (82° C) gearbeitet. In allen genannten Beispielen lieferte bereits die erste Destillation in guten Ausbeuten Präparate hoher Reinheit. Im Falle der Verbindung 47a wird unter Bildung eines N-Fluormethyl-imidoylfluorides das Chloratom sowohl am sp^2- als auch am sp^3-Kohlenstoff ausgetauscht. Das Schema 22 faßt die experimentellen Ergebnisse in tabellarischer Form zusammen.

Die isolierten Carbimidoylfluoride stellen farblose, stechend riechende Substanzen dar, die vor Luftfeuchtigkeit sowie erhöhter Temperatur geschützt auch längere Zeit haltbar sind. In ihrem chemischen und physikalischen Verhalten stehen sie den entsprechenden Chloriden sehr nahe; durch Hydrolyse werden sie in Carbonsäureamide, durch thermische Belastung unter anderem in die entsprechenden Nitrile übergeführt. Mit indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Diethylether sind die Imidoylfluoride in jedem Verhältnis mischbar bzw. darin löslich. Wie ein Vergleich der ermittelten Siedetemperaturen zeigt, liegen die der Fluoride wohl unter anderem aufgrund ihrer geringeren Molekülmasse niedriger als die der entsprechenden Chloride (Schema 22).

Verb.	Reaktions-bedingungen	Reinausbeute [% d.Th.]	Sdp. [Schmp.]	Sdp. des analogen Imidoylchlorids
 44b	6 h, RT	83 (Lit.[39]: 33)	30-31°C/2 Torr (Lit.[39]: 40-42°C/4 Torr)	27°C/ 0,01 Torr
 45b	120 h, Rückfluß (82° C)	64	39° C/40 Torr	61°C/ 13 Torr
 46b	12 h, RT	89	50° C/11 Torr	89,5°C / 12 Torr
 43b	12 h, RT	86 (Lit.[39]: 59)	61°C/0,02 Torr (Lit.[39]: 87-88°C/0,04 Torr [38° C]	84° C / 0,02 Torr
 47b	65 h, RT	91	25° C /0,01 Torr	68° C / 0,01 Torr

Schema 22

3.1. IR-Spektren der Imidoylfluoride

Die IR-Spektren der isolierten Carbimidoylfluoride weisen im Bereich von 1708 - 1741 cm^{-1} jeweils eine intensive Absorptionsbande auf, die der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Wie der Vergleich mit den IR-Spektren der analogen Imidoylchloride zeigt, absorbieren diese um 36 bis 69 cm^{-1} zu niedrigerer Wellenzahl verschoben. Entsprechendes spektroskopisches Verhalten zeigen auch Carbonylverbindungen [43,44]. Wie R.E. Karagise [44] in seinen Untersuchungen demonstriert, korreliert die Lage der Absorption der CO-Valenzschwingung mit der Elektronegativität des Substituenten X. Nach Interpretation dieses Autors verringert der Übergang auf Substituenten größerer Elektronegativität den polaren Charakter der C=O-Bindung und trägt auf diese Weise zu einer Erhöhung des Doppelbindungsanteils bei; als Folge resultiert eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz der Carbonylgruppe zu höherer Energie (Wellenzahl). Entsprechende elektronische Effekte beeinflussen offenbar auch die Lage der C=N-Valenzschwingung.

Aus den IR-Spektren der vorliegenden Imidoylhalogenide können keine sicheren Aussagen über die Lage der C-F- bzw. C-Cl-Valenzschwingungsfrequenzen abgeleitet werden. Erfahrungsgemäß [27] sollte die Absorption der C-F-Gruppe im Bereich von etwa 800 - 1350 cm^{-1}, die der C-Cl-Gruppe bei etwa 600 - 800 cm^{-1} zu finden sein. Da sich der Ersatz des Chloratoms durch Fluor nicht nur im Fehlen einer Absorption und Auftauchen einer neuen bei höherer Frequenz äußert, sondern in den meisten Fällen den Fingerprint-Bereich wesentlich verändert, ist die Interpretation

erschwert. Für die N-Methyl-benzimidoylhalogenide 46a,b scheint eine Zuordnung möglich zu sein, da beide im Fingerprint-Bereich relativ bandenarme, sehr ähnliche Spektren aufweisen. Das Chlorid 46a zeichnet sich durch eine intensive breite Absorption bei 876 cm^{-1} aus, die offenbar der C-Cl-Schwingung zukommt. Diese fehlt im IR-Spektrum des Fluorides 46b völlig, das stattdessen bei 1034 cm^{-1} eine intensive Bande, vermutlich durch C-F-Valenzschwingung, aufweist (Abb. 2 und 3).

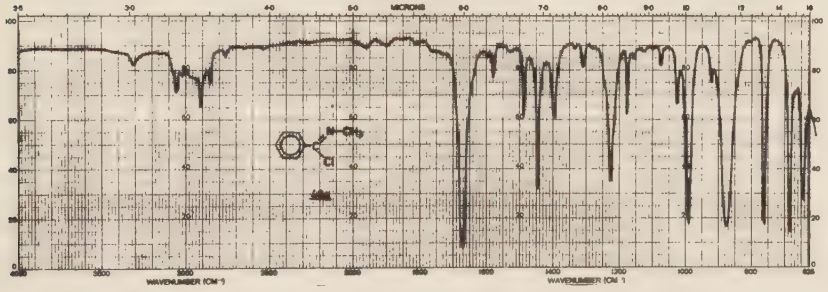


Abb. 2 : IR-Spektrum von 46a (Film)

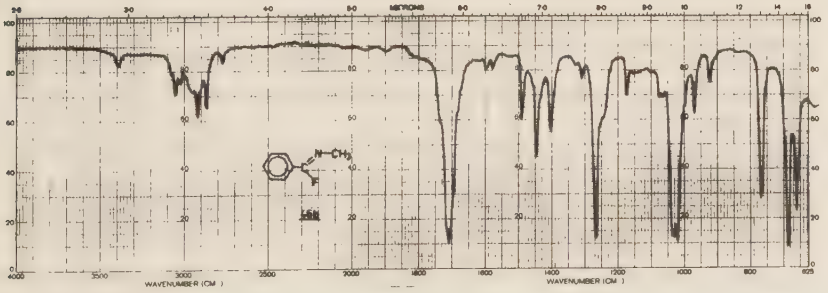
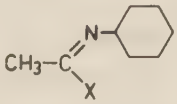
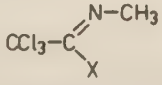
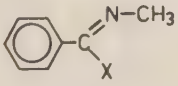
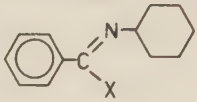
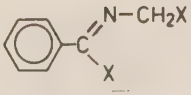


Abb. 3 : IR-Spektrum von 46b (Film)

Verbindungen	$\tilde{\nu}_{CN}$ [cm^{-1}]		$\Delta\tilde{\nu}_{CN}$ [cm^{-1}]
	X = F	X = Cl	
 44	1741 (Film)	1705 (Film)	36
 45	1737 (CH_3CN)	1675 (CH_3CN) 1682 (Film)	62
 46	1710 (Film)	1672 (Film)	38
 43	1708 (Film)	1655 (Film)	53
 47	1720 (Film)	1651 (Film)	69

Schema 23

Die anderen aromatischen Imidoylchloride zeigen bei 859 cm^{-1} (43a) bzw. 890 cm^{-1} (47a), die Fluoride bei 1001 cm^{-1} (43b) bzw. 1042 cm^{-1} (47b) ausgeprägte Absorptionen, die den jeweiligen C-Cl- bzw. C-F-Valenzschwingungen zukommen dürften. N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a) besitzt eine intensive Bande bei 995 cm^{-1}, die der Frequenz der Schwingung C-Cl zuzuordnen wäre; diese fehlt im Fluorid 45b, das stattdessen bei 1195 cm^{-1} absorbiert.

3.2. ^{1}H-NMR-Spektren der isolierten Imidoylfluoride

Die ^{1}H-NMR-Spektren der dargestellten Imidoylfluoride unterscheiden sich hinsichtlich der Lage der Resonanzsignale nur wenig von denen der Chloride. - Die Verbindung 47b stellt eine Ausnahme dar; bei dieser sind insgesamt zwei Chloratome durch Fluor substituiert und wird nachfolgend getrennt behandelt. - Ein klares Bild über den Einfluß des Fluoratoms auf die Lage der Resonanzen des N-Methyl- bzw. des entsprechenden Protons des N-Cyclohexyl-Substituenten ist in Verbindungen 43b bis 46b nicht zu erkennen, da der Ersatz von Chlor durch Fluor sich sowohl in dia- als auch paramagnetischer Verschiebung der Signale äußert; auf eine Interpretation soll daher zugunsten späterer Untersuchungen verzichtet werden. - In Ergänzung sei erwähnt, daß die ^{13}C-Resonanzen der N-Alkylkohlenstoffe für den Übergang vom Chlor- zum Fluorderivat einheitlich eine merkliche Verschiebung zu höherer Feldstärke zeigen (Schema 24). -

Die Methylprotonen von N-Cyclohexyl-acetimidoylchlorid (44a) werden durch Ersatz des Chloratoms durch Fluor um 0,32 ppm hochfeldverschoben; parallel dazu erscheint die Resonanz des Methylkohlenstoffs im ^{13}C-NMR-Spektrum bei größerer Feldstärke. Ob allerdings die jeweilige Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Methylkohlenstoffe bzw. -protonen in 44b - bei Tieffeldverschiebung des sp^2-Kohlenstoffsignals in 44b gegenüber 44a - in erster Linie auf Erhöhung der Elektronendichten an der Methylgruppe zurückzuführen ist - unter deren gleichzeitiger Erniedrigung am Imidkohlenstoff - , kann anhand der vorliegenden Daten nicht einwandfrei entschieden werden; auch andere Effekte (Änderung der Bindungsordnung, Anisotropiekegel etc.) sind zu bedenken.- In Ergänzung sei erwähnt, daß die kernmagnetischen Resonanzsignale der β_{Hal}- Wasser- bzw. Kohlenstoffatome von Fluoralkanen ebenfalls bei höherer Feldstärke erscheinen als die der entsprechenden Chloralkane[28b,45a,46a]. Fluor entschirmt auch hier die β_{Hal}-Position weniger als Chlor. - Die Lagen der beiden Multipletts der aromatischen Protonen im ^1H-NMR-Spektrum von 43b und 46b unterscheiden sich von denen der Chloride 43a und 46a nur unwesentlich. Charakteristisch für die ^1H-NMR-Spektren der Fluoride 47b, 45b und 46b ist die Verdopplung bzw. Verbreiterung der α_N-Protonensignale infolge ^1H-^{19}F-Kopplung +). Im Falle der Verbindung 44b beträgt die Kopplungskonstante über drei Bindungen in Übereinstimmung mit

+) Eine Bestimmung der relativen Vorzeichen der ^1H-^{19}F-Kopplungskonstanten wurde nicht vorgenommen; die Zahlenwerte sind als Beträge anzusehen!

dem Literaturwert [39] 10,5 Hz. - Ein Vergleichswert für $^3J_{HCCF}$ aus einem anderen aliphatischen Imidoylfluorid existiert m.W. bislang nicht. Für das sauerstoffanaloge Acetylfluorid wird $^3J_{HCCF}$ mit 6,9 Hz angegeben [47]. - Dieser Wert verringert sich für eine HF-Kopplung über 4 Bindungen im Beispiel 47b auf 2 Hz, in 45b auf 0,75 Hz und kleiner als 0,3 Hz in 46b. - Zum Vergleich kann lediglich $^4J_{HCNCF}$ mit 1 Hz in formal entsprechenden 2-Fluor-pyridin herangezogen werden [48]. - Daß die Feinaufspaltung der N-Alkylsignale auf long-range-Kopplung und nicht auf Vorliegen vom Z- neben E-Konformeren zurückzuführen ist, belegen eindeutig die entsprechenden ^{13}C-NMR-Spektren. Die Existenz zweier Konformere nebeneinander wäre dort durch Verdoppelung der Anzahl der ^{13}C-Resonanzsignale angezeigt worden. Abbildung 4 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 47b, deren

Abb. 4 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 47b in $CDCl_3$

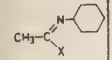
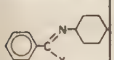
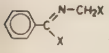
Methylengruppe sowohl durch geminale als auch durch Fernkopplung der Fluor- und Wasserstoffkerne in insgesamt vier Resonanzsignale aufgespalten wird; die geminale Kopplungskonstante beträgt 52 Hz, $^4J_{HCNCF}$ wie bereits erwähnt 2 Hz. $^2J_{FCH}$ stimmt mit bislang bekannten Erfahrungswerten überein [49]. Die Methylenprotonen kommen um 0,48 ppm zu tieferem Feld verschoben als in 47a zur Resonanz, was auf stärkere Entschirmung der Kerne infolge der höheren Elektronegativität des Fluors gegenüber Chlor zurückgeführt werden kann [45a,46a].

4. ^{13}C-NMR-Spektren von Imidoylchloriden und -fluoriden +)

Die Ergebnisse aller gemessenen ^{13}C-NMR-Spektren sind in den Schemata 24 bis 29 tabellarisch zusammengestellt; bislang sind meines Wissens ^{13}C-NMR-Daten von Imidoylhalogeniden nicht bekannt.

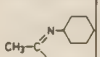
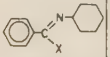
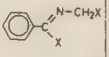
Die Imidkohlenstoffe der in Deuterochloroform vermessenen Chloride absorbieren im Bereich von 138 - 147 ppm; soweit aus den vorliegenden Daten abzulesen ist, bewirkt in der Reihe der aromatischen Imidoylchloride der Ersatz des N-Methylsubstituenten durch den Cyclohexylrest diamagnetische durch den Chlormethylrest paramagnetische Verschiebung. Ersatz des Aroma-

+) Eine Bestimmung der relativen Vorzeichen der ^{13}C-^{1}H- sowie ^{13}C-^{19}F-Kopplungskonstanten wurde nicht vorgenommen; die Zahlenwerte sind als Beträge anzusehen!

Verb.	^{1}H-Resonanz des α_N-Protons δ_{TMS} [ppm]		$\Delta_\delta^{+)}$ [ppm]	^{13}C-Resonanz des α_N-sp^3-Kohlenstoffs δ_{TMS} [ppm]		$\Delta_\delta^{+)}$ [ppm]
	X = Cl	X = F		X = Cl	X = F	
 44	3,53	3,67	+0,14	62,38	54,11	-8,27
45	3,44	3,24	-0,20	40,98	34,29	-6,69
46	3,35	3,20	-0,15	40,98	32,86	-8,12
 43	3,88	3,90	+0,02	62,62	54,58	-8,04
 47	5,37	5,85	+0,48	61,45	88,04	+26,59

Schema 24

+) Ein positives Vorzeichen bedeutet höhere Entschirmung des Kerns im Fluorid relativ zum Chlorid; ein negatives entsprechende Abschirmung.

Verb.	^{13}C-Resonanz des Imidkohlenstoffs δ_{TMS} [ppm]		$\Delta_{\delta}^{+)}$ [ppm]	^{13}C-Resonanz des β_X-Kohlenstoffs δ_{TMS} [ppm]		$\Delta_{\delta}^{+)}$ [p
	X = Cl	X = F		X = Cl	X = F	
 44	137,96	149,12	+11,16	29,58	18,48	-11,
45	142,03	145,40	+3,37	95,29	88,88	-6,4
46	143,82	150,50	+6,68	136,01	129,69	-6,3
 43	139,26	147,77	+8,51	136,31	130,11	-6,2
 47	147,18	148,07	+0,89	134,56	127,97	-6,5

Fortsetzung Schema 24

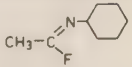
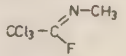
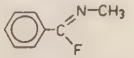
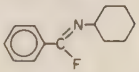
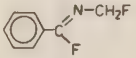
+) Ein positives Vorzeichen bedeutet höhere Entschirmung des Kerns im Fluorid relativ zum Chlorid; ein negatives entsprechende Abschirmung.

ten in 43a und 47a durch eine Trichlormethylgruppe äußert sich in 45a und 11 jeweils in diamagnetischer Verschiebung und entspricht der Erfahrung bei Carbonylverbindungen [46b] (Schema 24).

Substitution des Chloratoms am Imidkohlenstoff durch Fluor bewirkt überwiegend Verschiebung von dessen ^{13}C-Signal zu niedriger Feldstärke; in Aryl- oder z.B. Alkylhalogeniden äußert sich der Ersatz eines Halogenatoms durch ein elektronegativeres auf gleiche Weise [45a,b, 46a,c]. Wie bei diesen korreliert offenbar die Lage der Imidkohlenstoffresonanz mit der Elektronegativität des Halogenatoms, wobei ein Fluorsubstituent die α_{Hal}-Position stärker als Chlor entschirmt.

Erwartungsgemäß erscheinen die ^{13}C-Signale der Imidkohlenstoffe in den ^{1}H-entkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren aufgrund ^{13}C-^{19}F-Spin-Spin-Kopplung jeweils zum Dublett aufgespalten; für $^{1}J_{CF}$ werden Werte zwischen 333,2 bis 347,7 Hz gefunden. - Die Kopplungskonstanten $^{1}J_{CF}$ der Sauerstoffanaloga Benzoylsowie Acetylfluorid liegen bei 344 und 353 Hz [50].

Stärker abgeschirmt als die β_{Cl}- erscheinen die β_F-Kohlenstoffatome; analog zum beschriebenen α-Effekt wäre mit steigender Elektronegativität des Halogenatoms eine größere Entschirmung des β_F-Kohlenstoffs durchaus vorstellbar. - Die β_{Hal}-Kohlenstoffatome der Alkylbromide und -chloride zeigen das gleiche spektroskopische Verhalten, das sich bislang noch nicht interpretieren ließ [46a]. - Die Resonanzsignale der aromatischen β_F-Kohlenstoffe werden wie die der aliphatischen zu höherer Feldstärke verschoben (Schema 24). Die geminalen Kopplungskonstanten $^{2}J_{CCF}$ können im Fall der aromatischen

Verbindung	$^{1}J_{C-F}$	$^{2}J_{CCF}$	$^{3}J_{CCCF}$	$^{4}J_{CCCCF}$	$^{3}J_{C-N=C-F}$	$^{3}J_{C=N-C-F}$	$^{1}J_{C-F}$
 44b	338,3	46,5			19,7		
 45b	347,7	63,6			19,3		
 46b	335,1	45,2	4,4	1,7	25,7		
 43b	334,4	46,6	4,8	0	19,5		
 47b	333,2	42,1	4,9	1,3	23,7	26,9	175,4

Schema 25 : Beträge der $^{13}C-^{19}F$-Kopplungskonstanten [Hz]

Imidoylfluoride mit 42,1 - 46,6 Hz bestimmt werden. $^{2}J_{CCF}$ = 46,5 Hz des aliphatischen Fluorides 44b deckt sich mit den gefundenen Werten. Die geminale Kopplungskonstante des elektronegativ substituierten Fluorids 45b beträgt 63,6 Hz. - Die Kopplungskonstanten wurden in Benzoyl- und Acetylfluorid mit Werten nahe bei 60 Hz bestimmt [50] (Schema 25).

Parallel zur paramagnetischen Verschiebung des Imidoylkohlenstoffsignals ist beim Übergang vom Chlorid zum Fluorid auch für den N-Alkylkohlenstoff in 43b bis 46b jeweils Hochfeldverschiebung zu beobachten. Eine Interpretation dieses Effektes allein mit Hilfe spektroskopischen Materials erscheint schwierig und soll nicht versucht werden, da die Substitution des Chloratoms eine Änderung der Bindungsverhältnisse mit in ihrer Gesamtheit nicht überschaubaren sterischen und elektronischen Folgen bewirkt. In welchem Maße der Bindungscharakter der C-N-Bindung beeinflußt wird, zeigen die bereits diskutierten IR-Spektren. - Die Kopplungskonstanten $^{3}J_{CN=CF}$ liegen bei 19,3 bis 25,7 Hz; $^{3}J_{CNCF}$ wird im formal entsprechenden 2-Fluorpyridin mit 37,4 Hz angegeben [51]. Die C_3,-, C_4,- und C_5,-Resonanzen der vermessenen N-Cyclohexyl-imidoylfluoride 43b und 44b belegen, daß die Substitution des Chlors in 43a und 44a die Abschirmung dieser Kohlenstoffatome unwesentlich beeinflußt. Hingegen zeigt das Signal der C_2, / C_6,-Atome der Fluoride 43b und 44b gegenüber dem in 43a und 44a eine Tieffeldverschiebung, was auf die größere räumliche Nähe dieser Atome zum Halogen zurückzuführen ist und wohl auch die richtig getroffene Interpretation bestätigt. - Die erfolgte Zuordnung

der Signale des Cyclohexylrings in 44a,b und 43a,b wird unter anderem auch durch bekannte Verschiebungsinkremente [45c] sowie Vergleichsspektren [52] von Cyclohexylaminderivaten gestützt. Wie auch in Cyclohexylamin gilt für die Reihenfolge der Entschirmung der Cyclohexylkohlenstoffe:

$$\delta_{C'_1} > \delta_{C'_2/C'_6} > \delta_{C'_4} > \delta_{C'_3/C'_5}$$

Für die Zuordnung der Signale in den ^{13}C-NMR-Spektren der Arylcarbimidoylhalogenide wurde von folgenden Überlegungen ausgegangen:

1. C_1- und C_4-Kohlenstoffe

Die C_1- und C_4-Signale im ^{1}H-breitbandentkoppelten Spektrum +) sollten infolge längerer Relaxationszeiten geringere Signalintensitäten aufweisen als die C_2/C_6- und C_3/C_5-Resonanzen. Dabei sollte, wie Vergleichsspektren anderer negativsubstituierter Benzolderivate zeigen, die Signalintensität des quartären C_1 kleiner als die des tertiären C_4 sein [45d) 46d].

2. C_4-Kohlenstoffe

a) Das C_4-Signal sollte aufgrund unmittelbarer Kopplung mit dem direkt gebundenen Proton zu einem Dublett mit $^1J_{CH}$ von etwa 165 Hz aufgespalten werden [45e]. Das Zentrum muß

+) Im folgenden wird die Abkürzung $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR Spektrum verwendet!

dieselbe Verschiebung aufweisen wie das entsprechende Signal des $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR-Spektrums.

b) Jedes Dublettsignal erfährt infolge ^{13}C-^1H-Kopplung mit zwei C_2/C_6-Protonen mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{CCCH}$ von etwa 7 Hz [45e,46e] Aufspaltung zum Triplett.

c) Wenn überhaupt, sollte das C_4-Signal im Imidoylfluorid infolge des großen ^{13}C-^{19}F-Abstandes nur sehr schwach aufgespalten werden [51].

3. C_1-Kohlenstoffe

a) Das C_1-Signal des Imidoylchlorides erfährt im unentkoppelten Spektrum Aufspaltung zum Multiplett; das Zentrum besitzt die gleiche Lage wie im $\{^1H\}$-^{13}C-NMR-Spektrum.

b) Im $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR-Spektrum des Imidoylfluorides sollte ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten $^2J_{CCF}$ von etwa 45 - 60 Hz resultieren. Die erhaltenen Werte aliphatischer Imidoylfluoride sowie der zitierten Acylfluoride [50] geben entsprechende Hinweise.

4. C_2 / C_6-Kohlenstoffe

a) Das C_2/C_6-Signal des Imidoylfluorides sollte infolge Fluorkopplung im $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR-Spektrum zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten um 7 Hz aufgespalten werden. Aus Messungen an Fluoralkanen sowie Fluorbenzol wurde $^3J_{CCCF}$ mit 6 - 8 Hz bestimmt [45f, 51].

b) Das C_2/C_6-Signal der Chloride sollte im unentkoppelten Spektrum infolge $^1J_{CH}$ von etwa 165 Hz zum Dublett aufgespalten werden, wobei das Zentrum die Lage des entsprechenden Signals des $\{^1H\}$-^{13}C-NMR-Spektrums besitzt.

c) Dadurch, daß die Kopplungskonstante $^3J_{CCCH}$ über drei Bindungen in Aromaten größer als $^2J_{CCH}$ (etwa 1 Hz) ist [53,45e], sollten die ortho-Kohlenstoffresonanzsignale annähernd zu Triplettsignalen aufgespalten werden. $^3J_{CCCH}$ sollte hier etwa 7 Hz betragen.

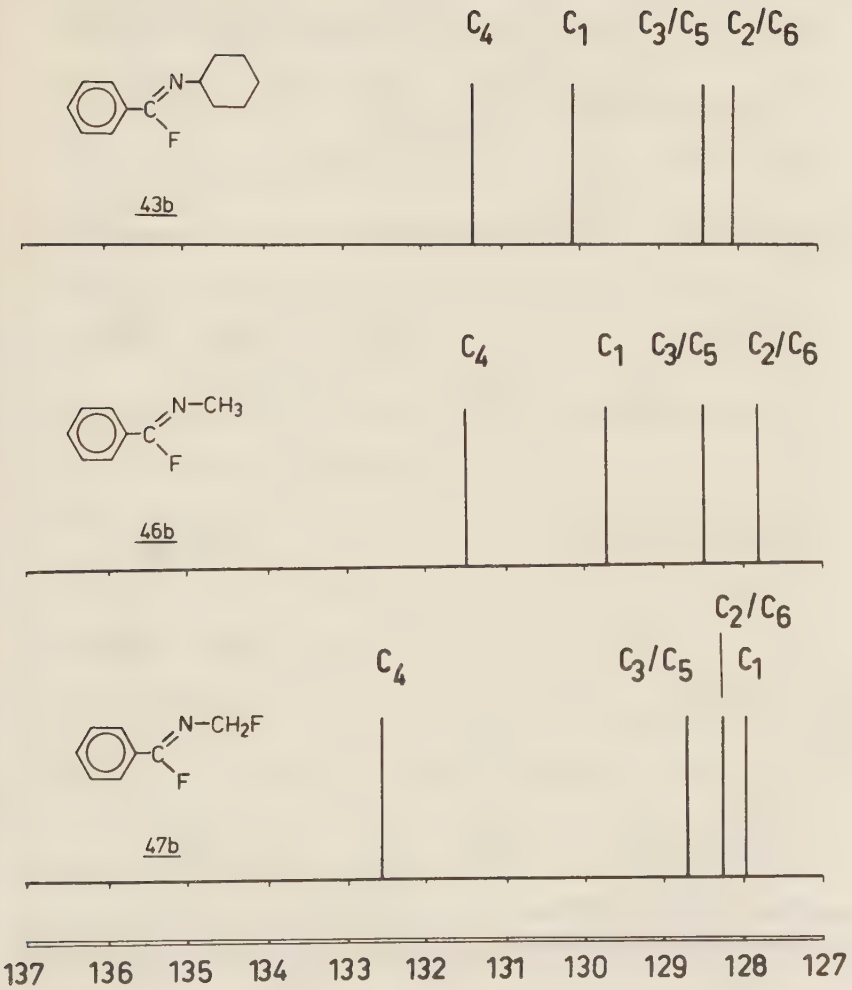
5. C_3 / C_5 -Kohlenstoffe

a) Das C_3/C_5-Signal der vermessenen Imidoylfluoride sollte infolge größerer Distanz zum Halogenatom im $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR-Spektrum eine kleinere Kopplung als das C_2/C_6-Signal zeigen. $^4J_{CCCCF}$ wurde an Alkylfluoriden [45f] mit etwa 0 Hz, in Fluorbenzol mit 3 Hz bestimmt [51].

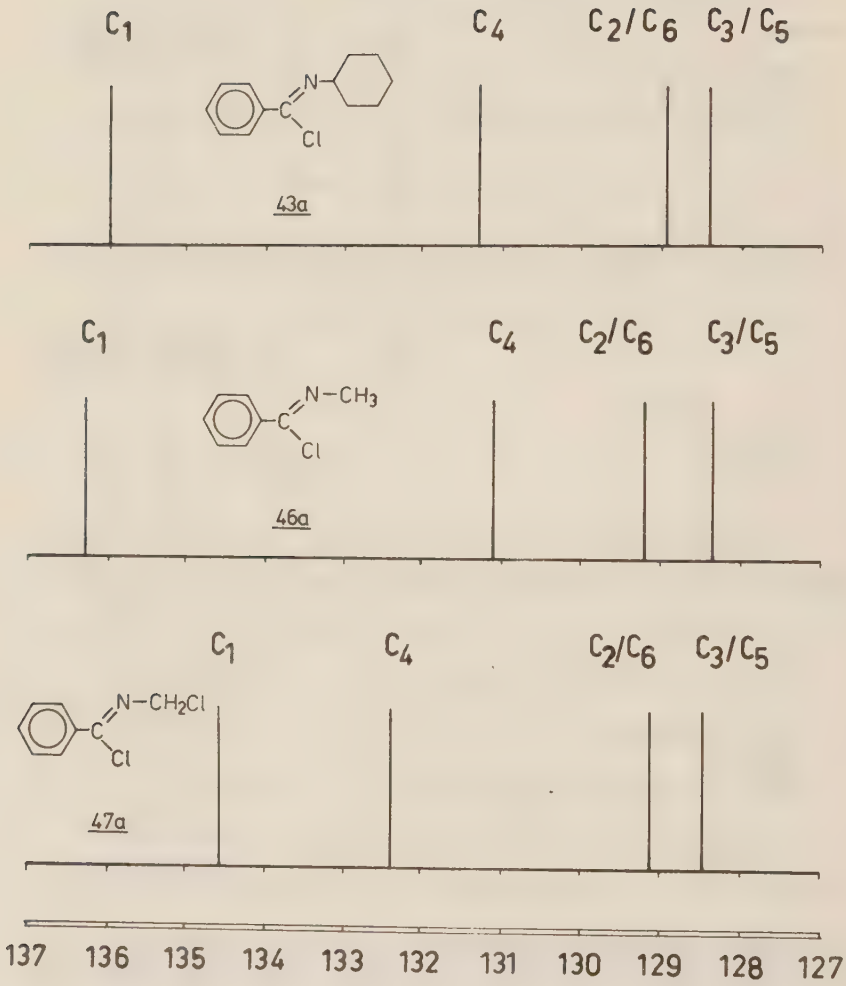
b) Das C_3/C_5-Signal der Imidoylchloride sollte im unentkoppelten Spektrum infolge $^1J_{CH}$ von ungefähr 165 Hz zum Dublett aufgespalten erscheinen.

c) In Ergänzung zu 4c) ist für die beiden C_3/C_5-Kohlenstoffe in grober Näherung ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von etwa 7 Hz [50] zu erwarten.

d) Die meta-Kohlenstoffe sollten, da der [-C(Hal)=N-] -Gruppierung ähnliche elektronische Eigenschaften wie der [-C(Hal)=O] -Gruppierung zuzuschreiben sind, hinsichtlich



Schema 26 : Schematische Darstellung der Lagen der Aromatenkohlenstoffsignale einiger Imidoylfluoride (δ_{TMS})



Schema 27 : Schematische Darstellung der Lagen der Aromatenkohlenstoffsignale einiger Imidoylchloride (δ_{TMS})

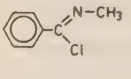
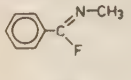
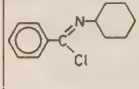
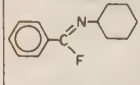
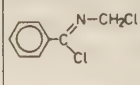
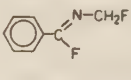
ihrer Elektronendichte gegenüber Benzol (δ_{TMS} = 128,7 ppm) eine nur wenig veränderte Lage des Resonanzsignals zeigen. Anzunehmen ist aus den Inkrementtabellen [45b, 46c] ein Wert bei 128,7 ppm. Substitution von Chlor durch Fluor sollte für das meta-Signal nur geringfügige Verschiebung bewirken.

Tatsächlich waren mit Hilfe der angestellten Überlegungen die Zuordnung aller ^{13}C-Resonanz-Signale zu den einzelnen aromatischen C-Atomen möglich. Die Lage der C_1- sowie C_2/C_6-Aromatenkohlenstoffe sind von der Art des Halogens und des N-Alkyl-Substituenten abhängig.

Ersatz des Chlors durch Fluor bewirkt Verlagerung des C_1-Signals zu höherem Feld verbunden mit gleichsinniger, allerdings weniger deutlich ausgeprägten Verschiebung der C_2/C_6-Resonanz. Die Differenzen der Hochfeldverschiebungen in den Fluoriden gegenüber den Chloriden betragen für die C_1-Resonanzen -6,20 bis -8,24 ppm, für die C_2/C_6-Resonanzen -0,86 bis -1,12 ppm. Die Lage des C_4-Signals wird durch Substitution des Chlors nur unwesentlich beeinflußt. Die C_4-Signale der Chloride und Fluoride liegen zwischen 131,13 und 132,56 ppm. Wie unter 5d) angenommen, kommen die meta-Kohlenstoffe aller Verbindungen nahe bei 128,5 ppm und zwar zwischen 128,32 und 128,72 ppm zur Resonanz. Für die Entschirmung der Benzolkohlenstoffatome der Imidoylchloride 43a, 46a und 47a gilt folgende Reihenfolge:

$$C_1 > C_4 > C_2/C_6 > C_3/C_5$$

Chemische Verschiebungen der ^{13}C-Arylkohlenstoffsignale einiger Arylcarbimidoylhalogenide relativ zu TMS und Benzol a) b).

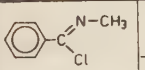
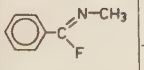
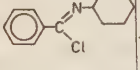
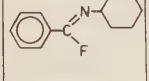
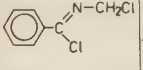
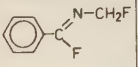
Verb.	δ_{C_i} [ppm TMS]			
	C_1	ortho	meta	para
 46a	136,01	128,93	128,40	131,30
 46b	129,69	127,81	128,52	131,49
 43a	136,31	129,19	128,32	131,13
 43b	130,11	128,07	128,46	131,37
 47a	134,56	129,13	128,45	132,38
 47b	127,97	128,27	128,72	132,56

a) $\delta_C^{Benzol} = + 128,7\ ppm_{TMS}$ 46)

b) Ein positiver Wert bedeutet paramagnetische Verschiebung

Schema 28

Chemische Verschiebungen der ^{13}C-Arylkohlenstoffsignale einiger Arylcarbimidoylhalogenide relativ zu TMS und Benzol [a) b)].

Verb.	δ_{C_i} [ppm Benzol]			
	C_1	ortho	meta	para
 46a	+7,31	+0,23	-0,30	+2,60
 46b	+0,99	-0,89	-0,18	+2,78
 43a	+7,61	+0,49	-0,38	+2,43
 43b	+1,41	-0,63	-0,24	+2,67
 47a	+5,86	+0,43	-0,25	+3,68
 47b	+0,73	-0,43	+0,02	+3,86

a) $\delta_C^{Benzol} = +128,7\ ppm_{TMS}$ [46)]

b) Ein positiver Wert bedeutet paramagnetische Verschiebung.

Fortsetzung Schema 28

Für die Fluoride ist die Reihenfolge der Resonanzsignale durch die diamagnetische Verschiebung der ortho-Kohlenstoffsignale verändert:

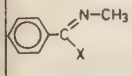
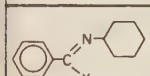
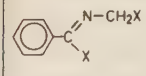
$$C_4 > C_3/C_5 > C_2/C_6$$

Dem C_1-Kohlenstoffsignal der aromatischen Imidoylfluoride 43b, 46b, 47b kann in der aufgeführten Reihe kein fester Platz zugeordnet werden; in den Spektren der aufgenommenen Substanzen erscheint er in jedem Einzelfall bei höherer Feldstärke als der C_4-Kohlenstoff.

Gegenüber der ^{13}C-NMR-Resonanz des Benzols bei 128,7 ppm [46c] erfahren die C_1-, ortho- und para-Kohlenstoffe der drei vermessenen Imidoylchloride einheitlich Entschirmung; der Einfluß des Substituenten ist an den ortho-Kohlenstoffen allerdings nur schwach ausgeprägt (Schema 28). Am geringsten werden die Resonanzsignale der meta-Kohlenstoffe mit Werten nahe bei 128,7 ppm verändert. Die para-Kohlenstoffresonanzen der Imidoylfluoride zeigen gegenüber der des Benzols wie die der Chloride Entschirmung; hingegen sind die ortho-Signale der Fluoride relativ zu den 128,7 ppm des Benzols diamagnetisch verschoben. Wie in den ^{13}C-NMR-Spektren der Imidoylchloride kommen die meta-Kohlenstoffe der Fluoride nahe bei 128,7 ppm zur Resonanz und besitzen ähnliche Abschirmung wie ein Benzolkohlenstoff.

Die gefundenen ^{13}C-^{19}F-Kopplungskonstanten der Aromatenkohlenstoffe sind in Schema 25 zusammengefaßt. Die Beträge der geminalen Kopplungskonstanten können mit 42,1 bis 46,6 Hz, $^3J_{CCCF}$ mit 4,4 bis 4,9 Hz, die long-range-Kopplung $^4J_{CCCCF}$

Differenzen $\Delta_{\delta C_i}$ der ^{13}C-Resonanzsignale in den einzelnen Aromatenkohlenstoffen beim Übergang vom Imidoylchlorid zum -Fluorid [a]

Verb.	$\Delta_{\delta C_i}$ [ppm]			
	C_1	ortho	meta [b]	para [b]
 46	-6,32	-1,12	+0,12	+0,19
 43	-6,20	-1,12	+0,14	+0,24
 47	-6,59	-0,86	+0,27	+0,18

Schema 29

a) Ein positiver Wert bedeutet relative Entschirmung des ^{13}C-Kohlenstoffs im Arylimidoylfluorid zu dem im -chlorid; ein negativer entsprechende Abschirmung.

b) Die geringen Differenzen könnten unter anderem auch auf Unterschiede der Konzentration sowie auf Lösungsmitteleinflüsse zurückzuführen sein. Zwar besitzen die Differenzen der Verschiebungen in jedem einzelnen Fall positive Vorzeichen, aber die Unterschiede dürften zu gering sein, um sie exakt als relative Entschirmung zu werten.

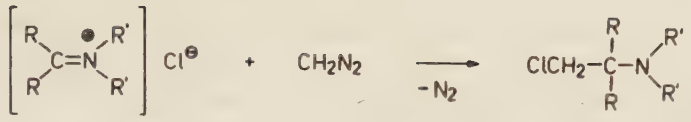
mit 0 bis 1,7 Hz ermittelt werden.

Im Text nicht erwähnte ^{13}C-NMR-Daten sind im praktischen Teil aufgeführt.

5. Umsetzungen von Diazomethan mit Imidoylhalogeniden

Umsetzungen von Diazomethan mit Carbonylverbindungen sind in der Literatur ausführlich beschrieben worden; eine umfassende Zusammenstellung stammt von B. Eistert et al. [55a]. Aldehyde und Ketone erfahren in Abhängigkeit von der Art der Substituenten R bzw. R' sowie der Reaktionsbedingungen Homologisierung oder Umsetzung zum Epoxid. Von präparativer Bedeutung ist die Reaktion von Diazomethan mit Carbonsäurechloriden [55b], die zu α-Diazomethylketonen führt; diese stellen unter anderem eine wichtige Vorstufe zur Synthese höherer homologer Carbonsäuren (Arndt-Eistert-Reaktion) sowie α-Halogenketone dar.

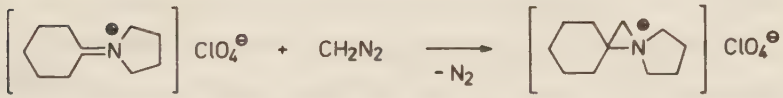
Außer mit Carbonylverbindungen reagiert Diazomethan auch mit Substanzen, die eine CN-Mehrfachbindung tragen. Aus der Umsetzung von Iminiumchloriden 48 mit Diazomethan resultieren ß-Chloramine 49, z.B.: [56a,b]



48 49

Schema 30

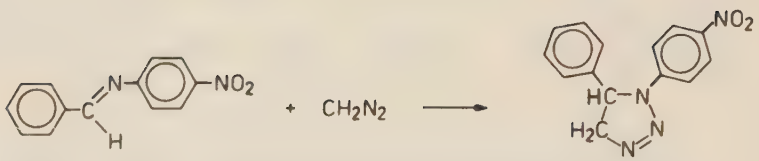
Hingegen ließen sich ausgehend von Iminiumperchloraten 50 Aziridiniumsalze 51 als Primärprodukte isolieren [57].



50 51

Schema 31

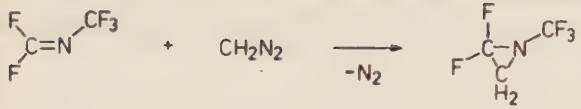
Ein anderes Verhalten zeigen einige Azomethine 52, die Diazomethan zu Δ^2-1,2,3-Triazolinderivaten 53 addieren [58,59].



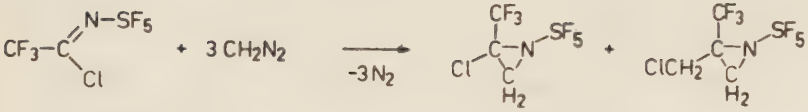
52 53

Schema 32

Eine Reaktion von Diazomethan mit Imidoylhalogeniden findet meines Wissens nur in einem einzigen Literaturzitat Erwähnung. A.L. Logothetis [60] beschreibt die Addition von Diazomethan an die CN-Doppelbindung zweier fluorsubstituierter Verbindungen 54 und 55, die unter Abspaltung von Stickstoff die Aziridine 56, 57 und 58 liefern. Da meines Erachtens diese Ergebnisse wegen ihres Umfangs sowie ihrer singulären Ausgangsverbindungen keine allgemeinen Schlüsse auf das Verhalten von Imidoylhalogeniden zuließen, erschien es mir sinnvoll, weitere Imidoylhalogenide auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Diazomethan zu prüfen.



54 56

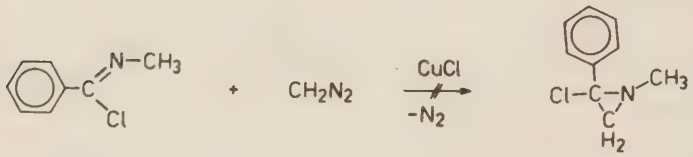


55 57 58

Schema 33

Mit Ausnahme von N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11) schlugen allerdings sämtliche Versuche fehl, Diazomethan mit den im praktischen Teil erwähnten Imidoylhalogeniden zur Umsetzung zu bringen. - Weder Variation der Reaktionstemperatur (-78° bis +20° C), des Lösungsmittels (Acetonitril; Diethylether), noch der Arbeitsweise (Tropfgeschwindigkeit; Vorlegen bzw. Zutropfen des Diazomethans) führten zu einem anderen Ergebnis, als daß neben Polymethylen, einem Zersetzungsprodukt von Diazomethan, stets quantitativ unveränderte Ausgangsverbindung zurückgeblieben war.

Versucht wurde außerdem, Diazomethan unter Katalyse von Kupfer(I)-salzen [61] zur Reaktion zu bringen, wobei unter Addition eines Kupfer(I)-Carben-Komplexes Aziridine resultieren könnten, z.B.:

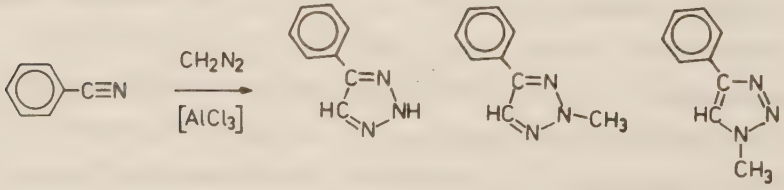


46a

Schema 34

Die eingesetzten Imidoylhalogenide wurden jedoch unverändert zurückgewonnen.

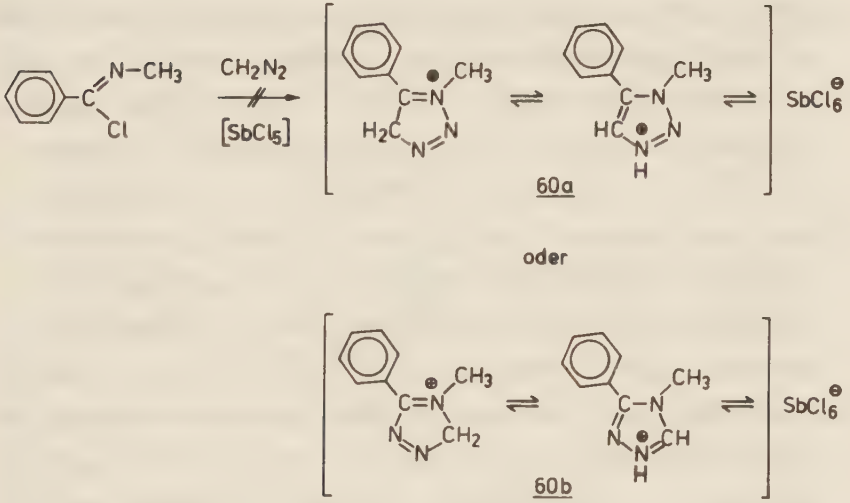
Die Umsetzung von Benzonitril mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid oder Diethylaluminiumchlorid führt zu 4-Phenyl-2 H-triazolen 59, deren Synthese in Abwesenheit der Lewis-Säure auf diese Weise nicht mehr gelingt [62].



59

Schema 35

Möglicherweise sollten daher auch Imidoylhalogenide, die durch Lewis-Säuren in Nitriliumsalze [63,15] übergeführt werden, eine Aktivierung gegenüber Diazomethan erfahren und zu Triazoliumderivaten 60 cyclisieren, z.B.:



60a

oder

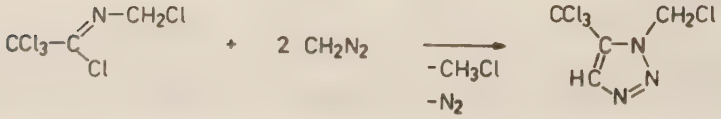
60b

Schema 36

Zusatz von Antimonpentachlorid, Bortrifluorid oder Aluminiumtrichlorid führte auch bei Verwendung geringer Mengen an Lewis-Säure selbst bei -78° C zur spontanen Zersetzung des zugesetzten Diazomethans, wobei die Ausgangsverbindungen jeweils unverän-

dert zurückgewonnen werden konnten. - Das Verhalten des Diazomethans gegenüber den Nitriliumsalzsuspensionen ist nicht erstaunlich, da allgemein heterogene Ansätze oder rauhe Oberflächen dessen mehr oder weniger heftige Zersetzung zu Polymethylen bzw. dessen Homologen bewirken [55a].

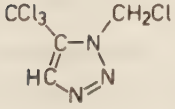
Als einziges Imidoylhalogenid kam wie bereits erwähnt 11 sowohl in Diethylether als auch in Acetonitril zur Reaktion, wobei die Umsetzung im polareren Lösungsmittel merklich schneller ablief. Die Destillation im Feinvakuum lieferte eine farblose, viskose Flüssigkeit (Sdp.: 65° C / 0,01 Torr), die bei längerem Stehenlassen zu gelblichweißen Kristallen (Schmp.: 31 - 32° C) erstarrte. Die ^{1}H-NMR-Spektren in Deuterochloroform - zwei Singuletts bei 6,37 und 7,97 ppm im Integralverhältnis 2:1 - und Trifluoressigsäure - paramagnetische Verschiebung der Signale nach 6,53 und 7,97 ppm - machen eine Struktur der Art 61 wahrscheinlich [64,65]. Das relativ bandenarme IR-Spektrum weist sowohl mit der C-H-Valenzschwingung bei 3145 cm^{-1} als auch mit Deformations- und Ringschwingungsabsorptionen im Bereich von 700 - 1530 cm^{-1} alle Banden auf, die für 1,2,3-Triazole als charakteristisch gelten [65-68].



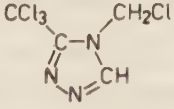
11 61

Schema 37

Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Zusammensetzung in 61 und sind wie auch das Massenspektrum mit der vorgeschlagenen Struktur zu vereinbaren. - Dieses zeigt bei (m/e) = 233 einen Peak, der einem M^+-Peak von 61 entsprechen würde; der Peak (m/e) = 205, offenbar aus M^+ durch Abspaltung von Stickstoff hervorgegangen [69-71], unterstützt zwar die vermutete Struktur eines 1 H-1,2,3-Triazols 61, schließt aber die eines 1,2,4-Triazols 62 nicht unbedingt aus. - Das ^{13}C-NMR-Spektrum gibt meines Erachtens aber den letzten Ausschlag zugunsten von 61.



61



62

63

64

Schema 38

Das $\{^1H\}$ -^{13}C-NMR-Spektrum weist vier Resonanzlinien auf; im unentkoppelten Spektrum erscheint der Peak bei 53,55 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 169,7 Hz zum Triplett aufgespalten, was dem Signal der N-Chlormethylgruppe entspricht. Die Trichlormethylgruppe kommt auch im unentkoppelten Spektrum als Singulett bei 83,81 ppm zur Resonanz. Der quartäre Triazolkohlenstoff liefert zwei Tripletts mit einem Schwerpunkt bei

139,42 ppm, wobei die Kopplungskonstanten $^{2}J_{CCH}$ 12,8 Hz und $^{3}J_{CNCH}$ 2,1 Hz betragen. - Im 1,2,3-Triazol 63 kommt $^{2}J_{CCH}$ ein Wert von 13,4 Hz zu, im 1,2,4-Triazol 64 wird $^{3}J_{CNCH}$ mit 9,4 Hz angegeben [72]. Die gefundene Kopplungskonstante von 12,8 Hz könnte mit Vorbehalt 61 gegenüber 62 belegen. - Die endgültige Entscheidung ist mit dem Wert der chemischen Verschiebung des vierten Kohlenstoffsignals bei 133,72 ppm möglich; dieses erscheint im unentkoppelten Spektrum als Dublett mit $^{1}J_{CH}$ = 201,4 Hz. - In 63 beträgt $^{1}J_{CH}$ = 205 Hz, in 64 208 Hz[72].- Das ^{13}C-Signal des 1,2,3-Triazols 63 bei 130,4 ppm +) kommt gegenüber dem des 1,2,4-Triazols 64 bei 147,6 ppm +) deutlich hochfeldverschoben zur Resonanz [72] und belegt meines Erachtens im Vergleich mit dem gefundenen Wert von 133,72 ppm die Struktur des 1,2,3-Triazols 61. - Das in $CDCl_3$ aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum von 1,5-Dimethyl- 1,2,3-triazol liefert für C_5 131,9 ppm, für C_4 131,4 ppm [73]. - Zusammengefaßt dürfte also die Struktur 61 aufgrund der spektroskopischen Daten als gesichert gelten.

Die UV-Daten von 61 mit $\lambda_{max.}$ = 227 nm und lg ε = 3,84 entsprechen den Erfahrungswerten anderer substituierter 1,2,3-Triazole [65].

+) Die Autoren [72] verwendeten Aceton als Lösungsmittel sowie CS_2 als Referenzsubstanz; zur Umrechnung auf TMS wurde +192,7 ppm [45] benutzt.

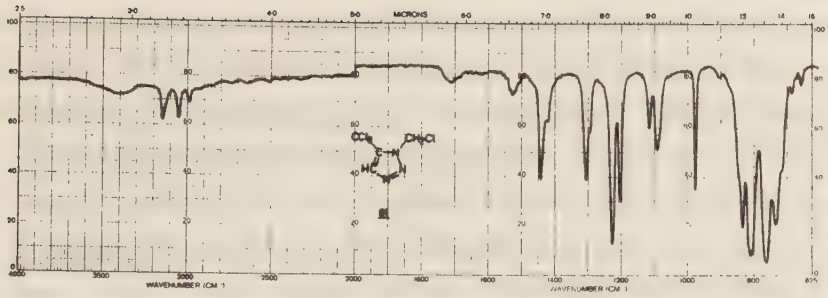


Abb. 5a : IR-Spektrum des Triazols 61 (Tablette)

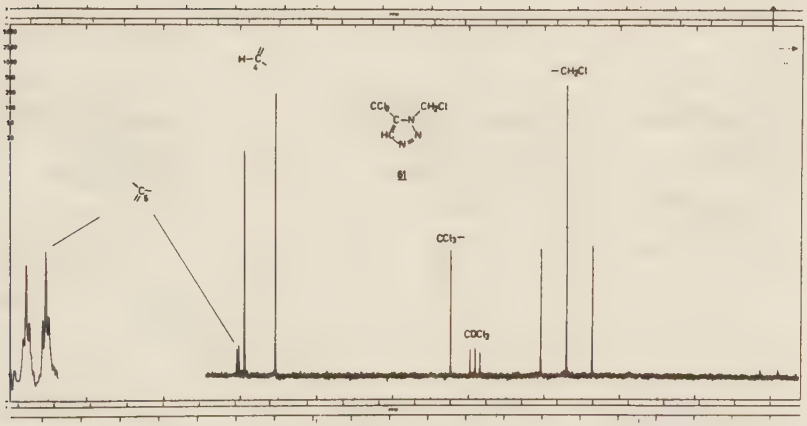
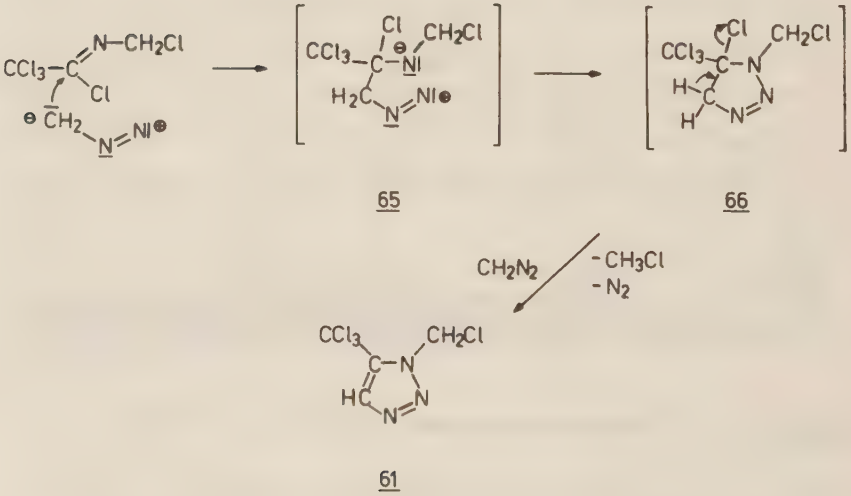


Abb. 5b : ^{13}C-NMR-Spektrum des Triazols 61 (in $CDCl_3$)

Wie die Lösungsmittelabhängigkeit der Bildung des 1,2,3-Triazols lehren könnte, verläuft die Reaktion nicht im Huisgenschen Sinne [74] über eine synchrone 1,3-dipolare Cycloaddition, sondern vermutlich über eine ionische Zwischenstufe. Denkbar ist ein nucleophiler Angriff des Diazomethankohlenstoffs auf

den Imidkohlenstoff unter Ausbildung einer Betainstruktur 65 und anschließender Cyclisierung zum Triazolin 66, das unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zum 1,2,3-Triazol 61 aromatisiert. Hervorzuheben ist, daß Verbindung 45a, die sich von 11 nur durch Ersatz der N-Chlormethyl- durch die N-Methylgruppe unterscheidet, mit Diazomethan nicht reagiert; die Ursache hierfür ist unter Umständen in der fehlenden Möglichkeit zur Stabilisierung der negativen Ladung am Stickstoff des Betains 65



65 66

61

Schema 39

infolge des Elektronendonorcharakters der N-Methylgruppe zu suchen. Ein N-Chlormethylsubstituent sollte aufgrund seiner entgegengesetzten elektronischen Eigenschaft 66 stabilisieren. Ob diese Annahme für andere N-substituierte Trichloracetimidoylhalogenide und darüberhinaus allgemein für Imidoylhalogenide zutrifft, müssen weitere Untersuchungen erbringen. Dieser Gedanke findet seine Bestätigung bei bislang gefundenen Ergebnissen der Umsetzungen von Schiff schen Basen oder Nitrilen mit Diazomethan; so cyclisieren unsubstituiertes Benzalanilin und Benzonitril erst in Anwesenheit CN-Mehrfachbindungen polarisierender Substanzen (z.B. Aluminiumtrichlorid; Diethylaluminiumchlorid) zum 1,2,3-Triazolin bzw. 1,2,3-Triazol [62]. In der Reihe einiger Azomethine erweisen sich insbesondere die am Stickstoff elektronegativ substituierten Benzalanilinderivate reaktiver als solche mit den gleichen Substituenten am sp^2-Kohlenstoff [58,59]. Daß im Fall der Imidoylhalogenide die Reaktivität allerdings weder allein vom sp^2-Kohlenstoff- noch vom Stickstoffsubstituenten abhängt, belegen die Beispiele 47a und 45a im direkten Vergleich zu 11.

Welche Effekte im einzelnen die Reaktivität eines Imidoylhalogenids gegenüber Diazomethan bestimmen, ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden; auf eine weitergehende Interpretation als dargelegt soll zugunsten nachfolgender Untersuchungen verzichtet werden.

6. Ringschlußreaktionen mit N-Chlormethyl-benzimidoyl-chlorid (47a)

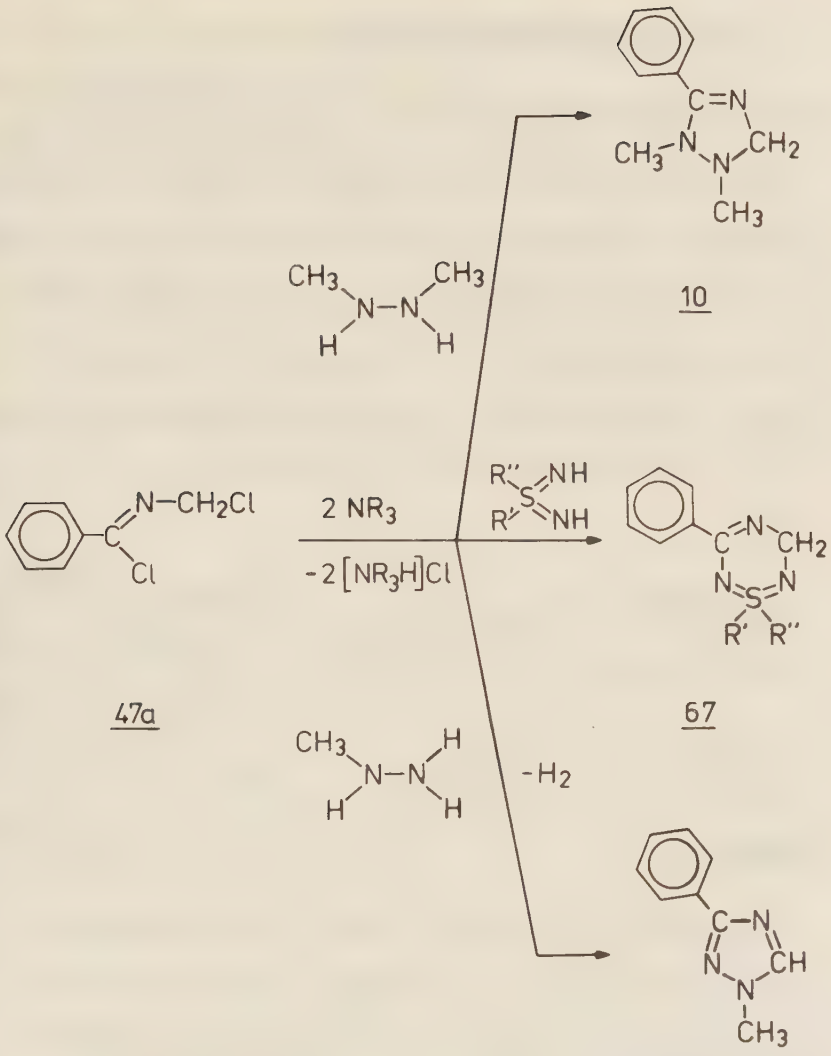
Wie eingangs erwähnt wurde, sind N-Chlormethyl-benzimidoyl-chloride geeignet mit solchen Reagenzien Ringschlußreaktionen einzugehen, die gleichzeitig mehr als ein nucleophiles Zentrum tragen.

So gelang es H. Böhme und K.H. Ahrens [12] durch Umsetzung mit N,N'-Dimethylhydrazin ein 1,2,4-Triazolin 10 darzustellen, während die von H. Fode [77] durchgeführten Umsetzungen mit Sulfodiimiden drei 3H-1,2,4,6-Thia(VI)-triazine 67 ergaben.

G. Rumbaur [15], der verschiedene bifunktionelle Nucleophile eingesetzt hatte, berichtet von der Isolierung nur eines einzigen Ringschlußproduktes, eines 1,2,4-Triazols 68.

In den Fällen der nicht erfolgreich verlaufenen Umsetzungen konnte G. Rumbaur lediglich Zersetzungsprodukte nachweisen; deren Entstehung begründet er u.a. mit der Neigung der α-Halogenamine in Gegenwart von Basen Aminocarbene zu bilden, die in unkontrollierbarer Weise polymerisieren.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen war es, weitere bifunktionelle Nucleophile aufzufinden, die mit 47a zu Heterocyclen reagieren.



47a

10

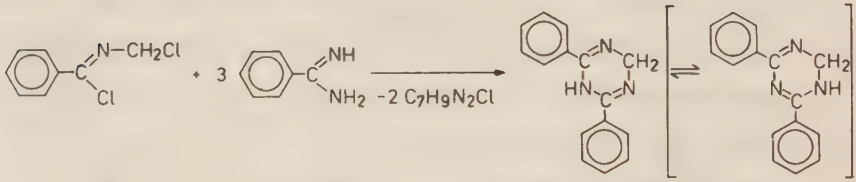
67

68

Schema 40

6.1. Umsetzung mit Benzamidin (69)

Setzt man 47a mit Benzamidin (69) um, so ist als Hilfsbase das Amidin selbst zu verwenden, da dieses Hünigsche Base in seiner Basenstärke deutlich übertrifft. Tropft man unter Eiskühlung die Lösung des Amidins 69 synchron mit einer Lösung des Imidoylchlorides 47a in eine Vorlage von Tetrahydrofuran (THF), so kommt es zur praktisch quantitativen Abscheidung von Benzamidiniumchlorid. Die Aufarbeitung der THF-Lösung liefert in hoher Ausbeute das Dihydro-1,3,5-triazin 70, dessen $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum in Abb. 6 gezeigt wird.



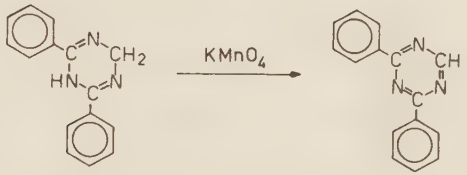
47a 69

Schema 41

Die Struktur 70 wird durch ^1H-NMR-, IR- und Massenspektrum sowie Elementaranalyse bestätigt, allerdings war auch mit Hilfe von Tieftemperatur-^1H-NMR-Spektren keine sichere Entscheidung darüber möglich, ob es sich ausschließlich um das Tautomere A oder ein Gemisch von A und B handelte, die durch schnelle Prototropie ineinander übergehen. Das Singulett der Methylengruppe läßt sich nämlich sowohl durch A als auch durch A $\rightleftharpoons$ B erklären. Wegen der geringen Empfind-

lichkeit der ^{15}N-Kerne konnte kein ^{15}N-NMR-Spektrum von nicht-markiertem 70 erhalten werden.

Das Dihydro-1,3,5-triazin 70 läßt sich durch wäßrige Kaliumpermanganatlösung zum 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (71) dehydrieren.



70 71

Schema 42

Der Schmelzpunkt dieses Produktes stimmt mit der Angabe von F. Krafft und G. Koenig [78] überein, die 71 auf anderem Wege synthetisieren konnten.

Die IR- [79], ^{1}H-NMR- [80] und ^{13}C-NMR [81]-spektroskopischen Daten korrelieren mit Werten, die an vergleichbaren Substanzen gemessen wurden.

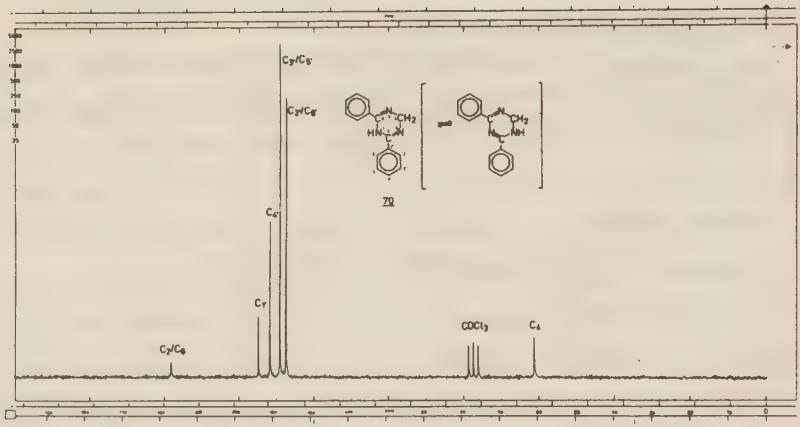


Abb. 6a: $\{^1H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum des Dihydro-s-triazins 70

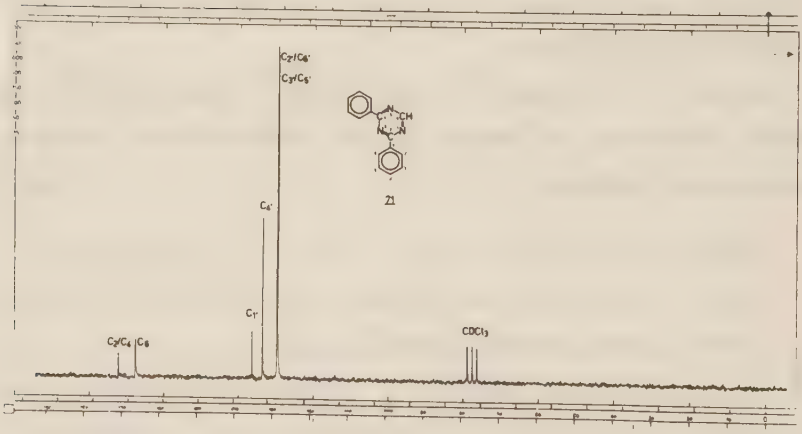
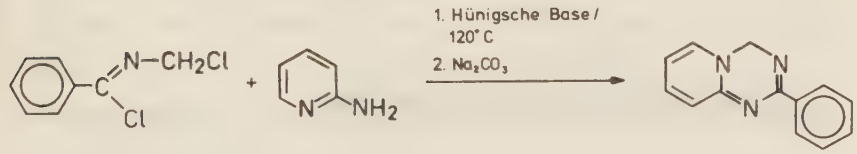


Abb. 6b: $\{^1H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum des 2,4-Diphenyl-s-triazins (71)

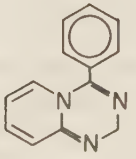
6.2. Umsetzungen mit 2-Aminopyridin (72) und 2-Aminobenzothiazol (74)

Auch andere Stickstoffbasen als Hydrazine, Sulfodiimide und Benzamidin gehen mit N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) Ringschlußreaktionen ein. Die Cyclisierung von 2-Aminopyridin (72) sowie 2-Aminobenzothiazol (74) erforderte jedoch Temperaturen von 120 °C bzw. 150 °C und weiterhin, daß die Reaktionspartner ohne Lösungsmittel umgesetzt wurden. Die Höchstausbeuten an Dihydro-s-triazinderivaten 73 und 75 betrugen u.a. wegen der partiellen thermischen Zersetzung des Imidoylchlorides 47a nur 34 bzw. 23 % der Theorie.

Im Falle des 2-Aminopyridins (72) wurde das 3-Phenyl-1H-2,4,8a-triazanaphthalin (73) isoliert, dessen Struktur mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums eindeutig zu klären war:



47a 72 73



Schema 43 73a

Gegenüber dem denkbaren Isomeren 73a konnte nur in 73 das Triplett der Methylengruppe (67,06 ppm; $^{1}J_{CH}$ = 154,8 Hz) infolge einer $^{3}J_{CNCH}$-Kopplung weitere Aufspaltung zu Ferndubletts erfahren. Die Größe dieser Feinaufspaltung wurde mit 3,6 Hz bestimmt und entsprach nach eigenen Erfahrungswerten einer solchen Kopplung. In 73a ist eine Aufspaltung von dieser Größenordnung nicht möglich, womit diese Struktur ausschied.

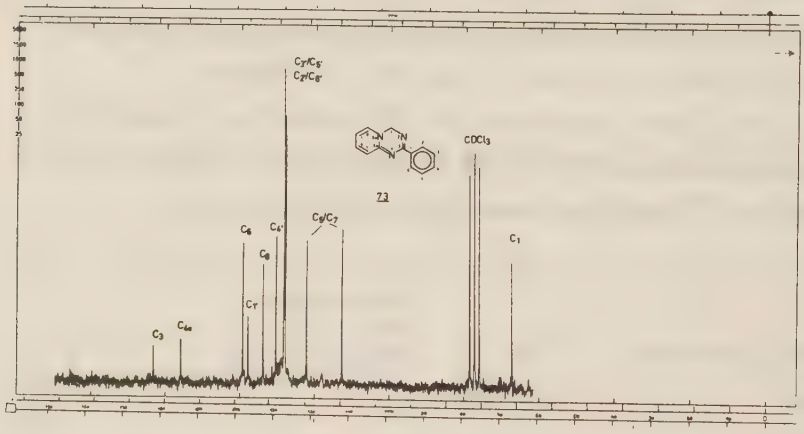
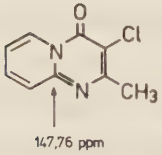
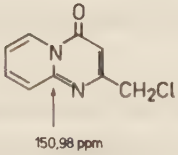


Abb. 7 : $\{^{1}H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum von 73

Das $\{^{1}H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum von 73 zeigt elf Resonanzlinien, davon sind die der vier Phenylkohlenstoffe sowie die der Methylengruppe ohne Schwierigkeiten zu bestimmen. Die Unterscheidung zwischen den bei tiefstem Feld liegenden Signalen (155,35 ppm und 162,66 ppm), die von den cyclischen

Amidinkohlenstoffen stammen, dürfte durch Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Spektren von zwei Präparaten möglich sein, die mir aus Untersuchungen von K.-H. Weisel [82] zugänglich waren.





73b 73c

Schema 44

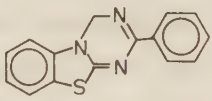
Im Vergleich mit den ^{13}C-Resonanzen der Amidinkohlenstoffe in 73b und 73c mit 147,76 und 150,38 ppm sollte das Signal bei 155,35 ppm vom C_{4a}-Kohlenstoff, das bei 162,66 ppm vom C_3-Kohlenstoff stammen. Dieser Befund wird weiterhin gestützt durch die komplexere Feinaufspaltung des Signals des C_{4a}-Kohlenstoffs bei 155,35 ppm gegenüber der des Signals des C_3-Kohlenstoffs bei 162,66 ppm.

Die Zuordnung der verbleibenden vier Signale, die durch Vergleich mit bekannten Daten [83a] aus Pyridinderivaten möglich war, beruht auf folgenden Überlegungen:

Infolge ihres relativen Elektronendefizits sollten die C_6- und C_8-Kerne als tieffeldige, C_5 und C_7 als hochfeldige Signale erscheinen. Die $^1J_{CH}$-Kopplung sollte beim C_8-Signal den größten, bei der C_6-Resonanz den kleinsten Betrag aufweisen; zwischen beiden Werten liegen die der C_5- und C_7-

Kohlenstoffe. Die Deutung des Spektrums erbrachte: Der C_8-Kohlenstoff liegt bei 133,38 ppm ($^1J_{CH}$ = 180,7 Hz), C_6 kommt bei 138,74 ppm mit $^1J_{CH}$ = 164,2 Hz zur Resonanz. Die beiden hochfeldigen Signale bei 112,40 ppm ($^1J_{CH}$ = 171,4 Hz) und 121,83 ppm ($^1J_{CH}$ = 170,9 Hz) entsprechen den C_7- und C_5-Kohlenstoffen; eine nähere Unterscheidung ist hier nicht möglich.

Die Umsetzung des 2-Aminobenzothiazols (74) lieferte ein Benzothiazolo-s-triazinderivat 75, welches im Gegensatz zu 73 in den meisten Medien nur wenig löslich ist.



75

Schema 45

Das $\{^1H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum zeigte die erwarteten dreizehn Kohlenstoffresonanzlinien. Mit Hilfe des ^1H-gekoppelten Spektrums waren einige Signale ohne Schwierigkeiten zuzuordnen. Der Methylen-Kohlenstoff kommt bei 62,72 ppm zur Resonanz, der C_3-Amidin-Kohlenstoff bei 157,34 ppm und der bicyclische Isothioharnstoff-Kohlenstoff bei 169,07 ppm. Die Zuordnung konnte hier eindeutig aufgrund des unterschiedlichen Aufspaltungsmusters getroffen werden: Infolge komplexerer ^1H-Kopp-

lung erscheint der C_3-Amidin-Kohlenstoff als wesentlich breitere Signalgruppe gegenüber derjenigen des Isothioharnstoff-Kohlenstoffs. Der Wert für den C_3-Amidin-Kohlenstoff (157,34 ppm) wird im übrigen auch durch eigene Vergleichsdaten gestützt (Schema 50). Eine Resonanz bei 169,07 ppm sollte für einen solchen Kohlenstoff ausgeschlossen sein.

Die Zuordnung der sechs Kohlenstoffresonanzlinien des 1,2-disubstituierten Benzolrings stützt sich unter Verwendung des ^1H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums auf Ergebnisse bekannter Derivate [83b,84]. Die Unterscheidung der vier 3-Phenyl-Kohlenstoffsignale war u.a. durch Interpretation der ^1H-^{13}C-Kopplungen möglich.

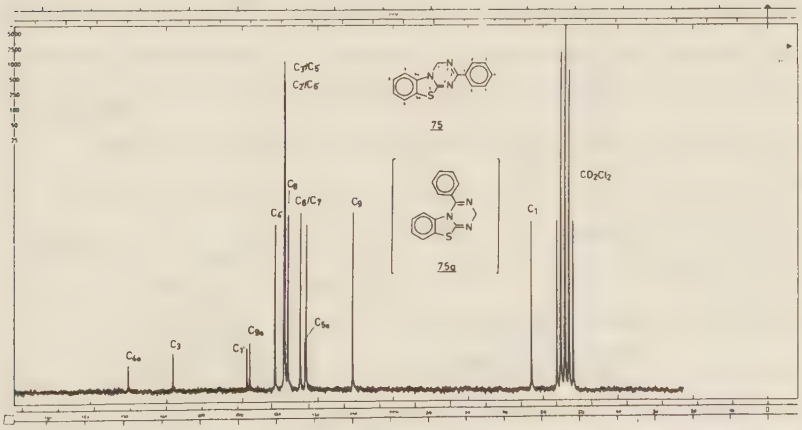
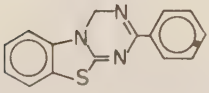
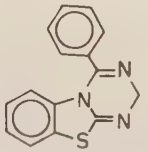


Abb. 8 : $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum von 75

Mit Hilfe der vorliegenden ^{13}C-NMR-Daten war jedoch die Unterscheidung zwischen Verbindung 75 und dem Isomeren 75a nicht möglich, obwohl aufgrund der Bildung des Aminopyridinderivates 73 die Entstehung von 75 gegenüber 75a wahrscheinlicher ist. Zusätzlich durchgeführte Betrachtungen an Molekülmodellen zeigten, daß 75 aus sterischen Gründen das bevorzugte Produkt darstellen sollte. Einen sicheren Beleg für die eine oder die andere Struktur hätte ein selektiv Methylenprotonen-entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum liefern können: Die Entkopplung sollte für die Signalgruppe bei 137,18 ppm (C_{9a}) im Fall der Verbindung 75 wegen fehlender $^{3}J_{CNCH}$-Kopplung ein anderes Aufspaltungsmuster zeigen als im ^{1}H-^{13}C-gekoppelten Spektrum. Bei 75a müßte das teilentkoppelte Spektrum im Aromatenbereich das gleiche Muster aufweisen wie das ^{1}H-^{13}C-gekoppelte NMR-Spektrum. Wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz und der damit verbundenen technischen Probleme war bislang mit Hilfe der Teilentkopplung kein eindeutiger Beweis für 75 oder 75a zu erbringen.



75

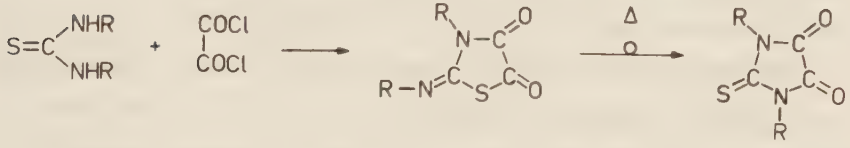


75a

Schema 46

6.3. Cyclisierung mit N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (80)

Thioharnstoffe werden in der Literatur als äußerst vielseitig verwendbare Nucleophile bei Cyclisierungen beschrieben. Eine neuere Übersicht geben T.S. Griffin, T.S. Woods und D.L. Klayman [85]. So cyclisiert Oxalylchlorid (77) mit Thioharnstoffen 76 zu Thiazolidin-4,5-dionen 78 bzw. Imidazolidin-4,5-dion-2-thionen 79 [86-88].



76 77 78 79

Schema 47

Tatsächlich wurde das Imidoylchlorid 47a in Gegenwart von Hünigscher Base durch N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (80) vollständig umgesetzt, jedoch war, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes erkennen ließ, nicht nur ein Produkt, sondern ein Gemisch aus mehreren Substanzen entstanden. Diese konnten nur mit Hilfe von Säulenchromatographie bzw. durch präparative Schichtchromatographie voneinander getrennt werden.

Insgesamt lieferte die Aufarbeitung des Rohansatzes vier Substanzen, von denen drei Isomere darstellen. Diese waren, wie die jeweiligen ^{1}H-NMR- und Massenspektren belegten, als

1:1 Produkte des Imidoylchlorids 47a mit N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (80) entstanden. Die drei ^{1}H-NMR-Spektren, die sich hinsichtlich der chemischen Verschiebung der einzelnen Signalgruppen und des Aromatenaufspaltungsmusters unterschieden, zeigten eine Übereinstimmung der Integrale, die jeweils im Verhältnis von 5:2:3:3 Protonen standen. Die Massenspektren, die unterschiedliche Abbauwege aufzeigten, besaßen als Gemeinsamkeit einem M^{+}-Peak bei m/e = 219, was einem 1:1 Cyclisierungsprodukt entsprach. Die zusätzlich durchgeführten Elementaranalysen ergaben unter Berücksichtigung der jeweiligen Massenspektren die molekulare Zusammensetzung: $C_{11}H_{13}N_3S$.

Die Strukturen der isolierten Isomeren konnten eindeutig anhand ihrer ^{13}C-NMR-Spektren geklärt werden. Alle drei denkbaren Cyclisierungsprodukte 81, 82 und 83 konnten nachgewiesen werden (Schema 48):

1) 1,3-Dimethyl-6-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-triazin-2-thion (81
2) 3-Methyl-2-methylimino-6-phenyl-2,4H-1,3,5-thiadiazin (82),
3) 3-Methyl-2-methylimino-4-phenyl-2,6H-1,3,5-thiadiazin (83).

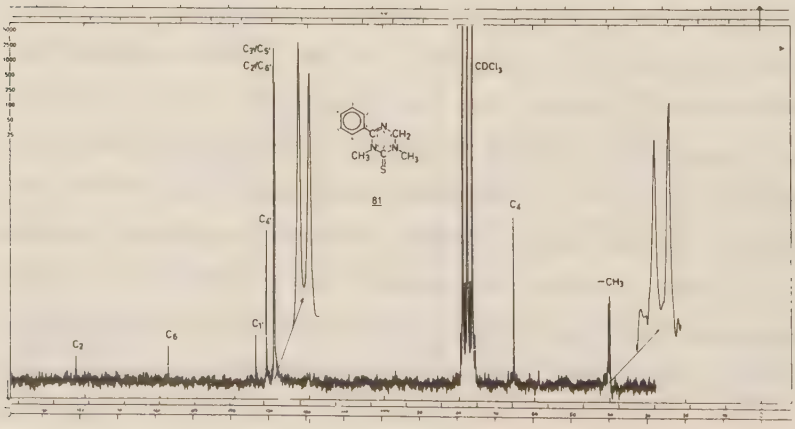
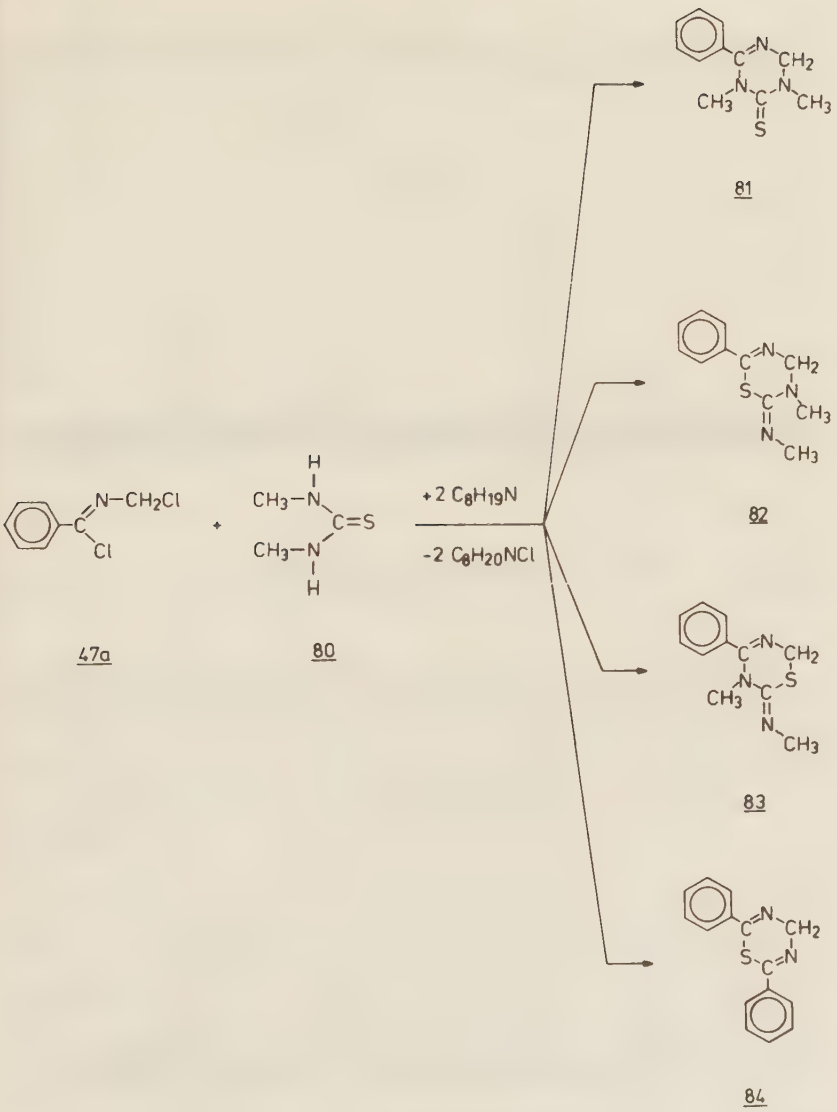


Abb. 9a : $\{^{1}H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum von 81



47a 80 81 82 83 84

Schema 48

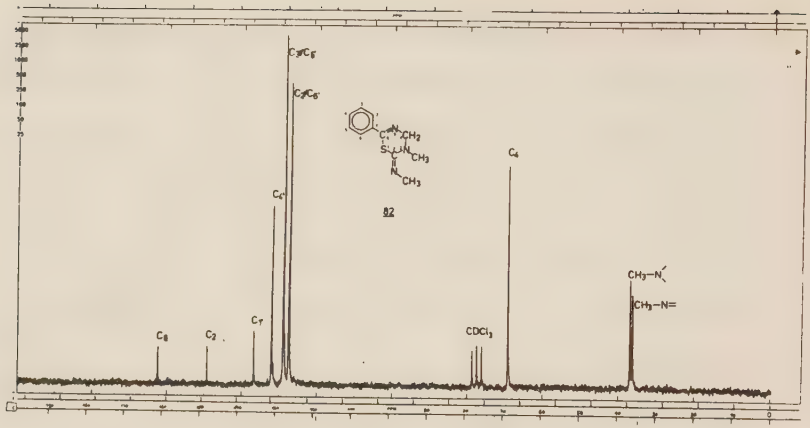


Abb. 9b : $\{^1H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum von 82

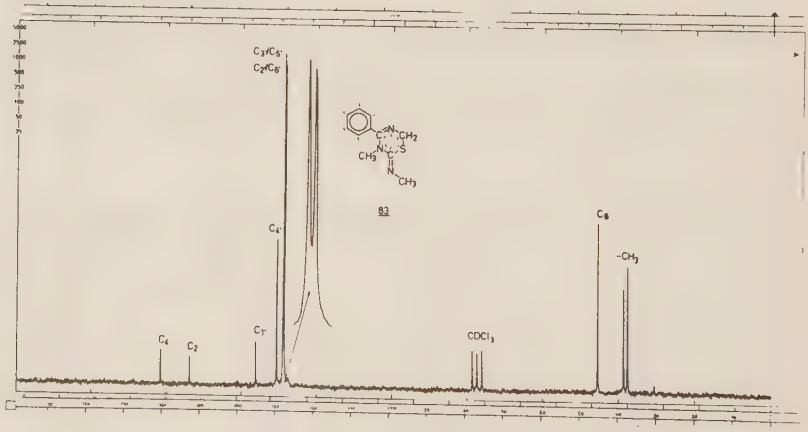


Abb. 9c : $\{^1H\}$- ^{13}C-NMR-Spektrum von 83

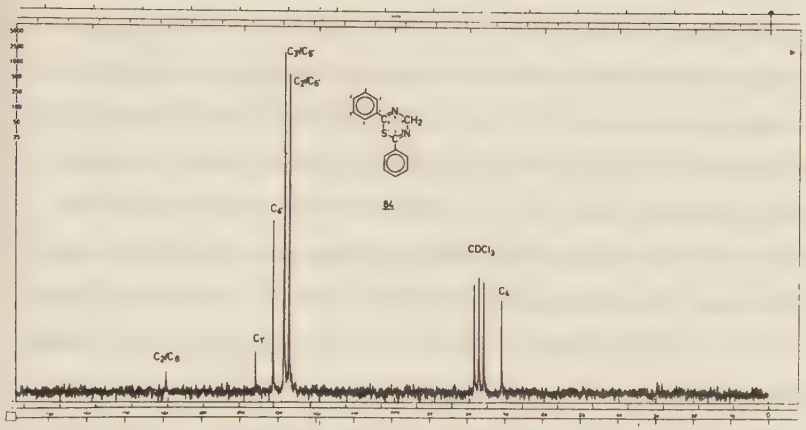


Abb. 9d : $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum von 84

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des s-Triazin-2-thionderivates 81 unterscheidet sich von denen der beiden anderen Isomeren durch ein auffallend tieffeldiges Signal bei 181,2 ppm, welches die Thioharnstoffstruktur 81 gegenüber 82 und 83 belegt [83c,89].

Das Signal bei 156,66 ppm entspricht dem des Amidinkohlenstoffs. Darüberhinaus weist das IR-Spektrum von 81 als einziges dieser drei Substanzen bei 1511 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorption auf, die für Thioharnstoffderivate als eine charakteristische Bande betrachtet wird [27c].

Die Entscheidung, bei welcher der verbleibenden Fraktionen es sich um die des 2,4H-1,3,5-Thiadiazinderivates 82 handelte, war eindeutig durch Interpretation der Feinaufspaltung der

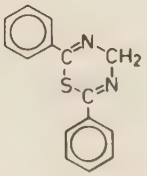
Methylen- bzw. der 3- Methylresonanzen zu treffen; nur in der Verbindung 82 kann das Methylentriplett durch $^{3}J_{CNCH}$-Kopplung zu Fernquartetts aufgespalten werden und umgekehrt die Signale des Quartetts der 3-Methylgruppe Feinaufspaltung zu Tripletts erfahren. Die hier gemachten Annahmen erfüllte nur die Substanz, die aus der Fraktion mit dem niedrigsten Rf-Wert isoliert werden konnte. Außerdem entsprach die Lage der Resonanz des Methylenkohlenstoffs dieser Verbindung mit 68,77 ppm dem Wert, der für 81 mit 64,83 ppm gefunden wurde; hingegen hätte man das ^{13}C-Signal einer [=N-CH_2-S-] -Gruppierung um 10 bis 20 ppm bei höherem Feld erwartet. Die Substanz mit dem niedrigsten Rf-Wert besitzt also die Struktur 82.

Da das ^{13}C-NMR-Spektrum des letzten Isomeren die genannte Feinaufspaltung nicht zeigte, war auszuschließen, daß es sich bei diesem um das andere E- bzw. Z-Konformere von 82 handelte. Damit kam dem dritten isolierten Isomeren im Ausschlußverfahren die Struktur 83 zu. Für das Signal des Methylenkohlenstoffs dieses Isomeren mit dem Strukturelement [=N-CH_2-S-] wurde im übrigen mit δ= 45,37 ppm ein Wert gefunden, der der obengemachten groben Abschätzung entsprach. Die Struktur auch des dritten Isomeren ist damit als gesichert anzusehen.

Durch chromatographische Auftrennung des Umsetzungsproduktes von Imidoylchlorid 47a mit N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (80) wurden die drei Isomeren 81, 82 und 83 im Verhältnis 1:9:7 isoliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohansatzes hatte im übrigen diese Substanzen in gleicher Relation zueinander angezeigt, die also während der chromatographischen Trennung nicht verändert worden waren. Daß die Isothioharnstoffderivate

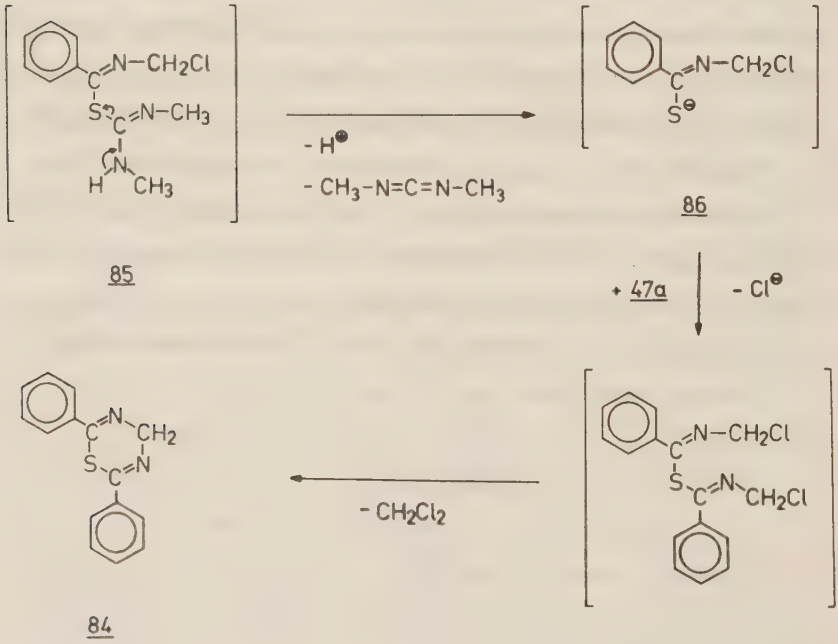
82 und 83 in wesentlich höherer Ausbeute anfielen als der Thioharnstoffabkömmling 81, ist nicht verwunderlich, da bekanntlich die Alkylierung oder Acylierung von Thioharnstoffen [90] bevorzugt am Schwefel, dem nucleophilsten Zentrum, erfolgt. Die von Thiazolidin-4,5-dionen 78 beim Erwärmen bekannte Umlagerung zu Imidazolidin-4,5-dion-2-thionen 79 war an 82 und 83, die in das Thioharnstoffderivat 81 hätten umgewandelt können, nicht zu beobachten. Überhaupt ließ sich keines dieser drei Isomeren durch Erwärmen in ein anderes überführen.

Als vierte Substanz der Umsetzung von 47a mit dem Thioharnstoff 80 fiel in einer Ausbeute von 12 % eine Verbindung an, deren ^{1}H-NMR-Spektrum das von der Umsetzung her nicht erwartete Integralverhältnis von zehn Aromatenprotonen zu zwei Methylenprotonen zeigte. Nach den Daten des Massenspektrums und den Ergebnissen der Elementaranalyse war eine Substanz der Summenformel $C_{15}H_{12}N_2S$ entstanden. Zusätzlich mit dem ^{13}C-NMR-Spektrum, das für die 15 Kohlenstoffatome nur ein Methylensignal, vier verschiedene Aromaten-Kohlenstoffe sowie ein Signal bei 159,62 ppm aufwies, ergab sich die symmetrische Struktur des 2,6-Diphenyl-4H-1,3,5-thiadiazins (84):



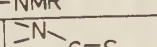
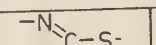
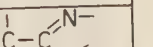
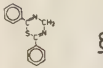
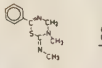
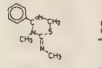
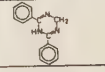
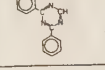
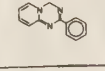
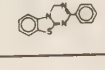
84

Eine begründete Erklärung für die Entstehung dieser Verbindung ist meines Erachtens mit Hilfe des vorliegenden Materials nicht möglich. Allerdings schließen die Tatsachen, daß von getrockneten und reinen Reagenzien ausgegangen worden war und daß das 4H-1,3,5-Thiadiazin 84 spektroskopisch bereits im Rohansatz in entsprechender Konzentration nachweisbar war, die Bildung von 84 als Artefakt aus. Denkbar ist ein Reaktionsablauf, in dem durch Abspaltung von N,N'-Dimethyl-carbodiimid eine Imidothiolzwischenstufe 86 entsteht, die nach Umsetzung mit einer zweiten Molekel Imidoylchlorid 47a unter Abspaltung von Dichlormethan zu 84 cyclisiert.



Schema 49

Schema 50

Verbindung	δ_{TMS} [ppm]					
	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR				
	$-CH_2-$	$-CH_2-$				
 84	5,58	70,96	159,62			
 82	4,90	68,77	161,50		148,38	
 83	4,65	45,37			152,98	160,67
81	4,86	64,83		181,20		156,66
 70	5,19	60,92				157,42
 71						171,16
 73	5,70	67,06				162,66 155,35
 75 evtl. 75a	5,92	62,72			169,07	157,34

In Schema 50 sind die wesentlichen NMR-spektroskopischen Daten aller Ringschlußprodukte zusammengefaßt. Die Methylenprotonen aller Verbindungen absorbieren im Bereich von 4,65 bis 5,92 ppm, wobei die Hochfeldverschiebung der [=N-CH_2-S-]-Protonen nur wenig ausgeprägt ist.

Die Kohlenstoffe einer [≥N-CH_2-N≤] -Gruppierung kommen zwischen 60,92 und 70,96 ppm zur Resonanz und unterscheiden sich in ihrer Lage deutlich vom Methylensignal in 83. Die Signale der Imidothiol-Kohlenstoffe in 84 und 82 liegen bei 159,62 und 161,50 ppm. Die Kohlenstoffresonanzen von Isothioharnstoffstrukturen werden im breiten Bereich von 148 bis 169 ppm gefunden; die auffallende Tieffeldverschiebung im Benzothiazolderivat 75 dürfte u.a. in den unterschiedlichen Bindungswinkeln am Isothioharnstoff-Kohlenstoffatom in 75 gegenüber 82 und 83 zu suchen sein. Die cyclischen Amidin-Kohlenstoffe kommen zwischen 155,35 und 162,66 ppm zur Resonanz.

7. Andere versuchte Ringschlußreaktionen

Weiterhin wurde versucht, Ringschlußreaktionen des Imidoylhalogenids 47a mit Oximen [91], Acetylaceton [92], 1,3-Diphenyl-aceton [93], einigen N,N'-Dialkyl-sulfuryldiamiden und Diaziridinen [94] durchzuführen. In keinem Fall konnte eine Reaktion im gewünschten Sinne beobachtet werden, obwohl Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und Base systematisch variiert wurden. Während bei einigen Ansätzen keine Umsetzung zu beobachten war, führte die Mehrzahl der Reaktionen unter

Zersetzung der Ausgangssubstanzen zu Benzonitril und Teerprodukten, die jeglicher Aufarbeitung widerstanden. Umsetzungen mit Diazomethyl-Lithium [95] verliefen ebenfalls erfolglos.

Parallel zu allen obengenannten Ansätzen wurden Reaktionen mit dem N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11) durchgeführt. Auch hier war es in keinem Falle möglich, eine Umsetzung im gewünschten Sinne zu erzielen. Selbst Reaktionen, die mit Verbindung 47a problemlos abliefen, lieferten bei Einsatz von 11 unter drastischeren Bedingungen ausschließlich harzige Produkte. Unter milderen Bedingungen konnte in keinem Falle eine Reaktion beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung wurden nur Ausgangsprodukte erhalten.

8. Umsetzungen von N-Halogenmethylamiden mit Phosphorpentahalogeniden

Gegenüber Nucleophilen sollten sich N-Halogenmethylcarbimidoylbromide reaktiver verhalten als die entsprechenden -chloride. Carbimidoylbromide, die wegen ihrer Unbeständigkeit nur vereinzelt in der Literatur beschrieben wurden, sind wie die Chloride durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf ein Carbonsäureamid darstellbar.

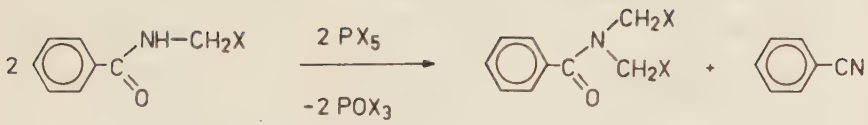
Die Umsetzungen von N-Brommethyl- sowie N-Chlormethyl-2,2,2-trichloracetamid (87 und 12) führten aber mit Phosphorpentabromid unterhalb von 100 bis 120 °C zu keiner Reaktion, bei höheren Temperaturen ausschließlich zu Teerprodukten.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf die entsprechenden Benzamidderivate in Diethylether entstanden

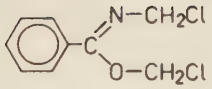
jedoch faßbare Reaktionsprodukte. Im Falle des N-Brommethyl-benzamids (88) wurde neben Benzonitril ein gelbgefärbtes, viskoses Öl isoliert, das in seinen ^{1}H-NMR- und IR-Daten einer Verbindung ähnelte, die G. Rumbaur [15] als N-Chlormethyl-imidoester 89 beschrieb. Diese Substanz erhielt er als Nebenprodukt bei der Umsetzung von N-Chlormethyl-benzamid (88) mit Phosphorpentachlorid sowie als Hauptprodukt der Reaktion des Imidoylchlorides 47a mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid. Die Tatsache, daß das ^{1}H-Resonanzsignal der N-Methylengruppe mit dem der O-Methylengruppe zusammenfiel, hielt G. Rumbaur für eine zufällige Erscheinung, wie sie ähnlich auch an N-substituierten Morpholinderivaten zu beobachten wäre [15a]. Tatsächlich aber belegten das ^{13}C-NMR-Spektrum des obengenannten gelblichen Öls 91a sowie das einer Probe des "Imidoesters" 89, daß es sich in beiden Fällen um N,N-Bis-halogenmethyl-benzamide 91 und nicht um Imidoester handelte.

Die $\{^{1}H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektren von 91a und 91b zeigten nämlich bei Raumtemperatur nur jeweils ein Methylensignal, Iminoester der Art 89 aber hätten zwei liefern müssen.

Im übrigen entsprach die Lage des jeweils bei tiefstem Feld liegenden Signals mit 169,67 ppm (91a) und 170,14 ppm (91b) dem Wert, der für die Carboxamidfunktion des N,N-Dimethyl-benzamids angegeben wird (170,8 ppm) [96].



88 91 90

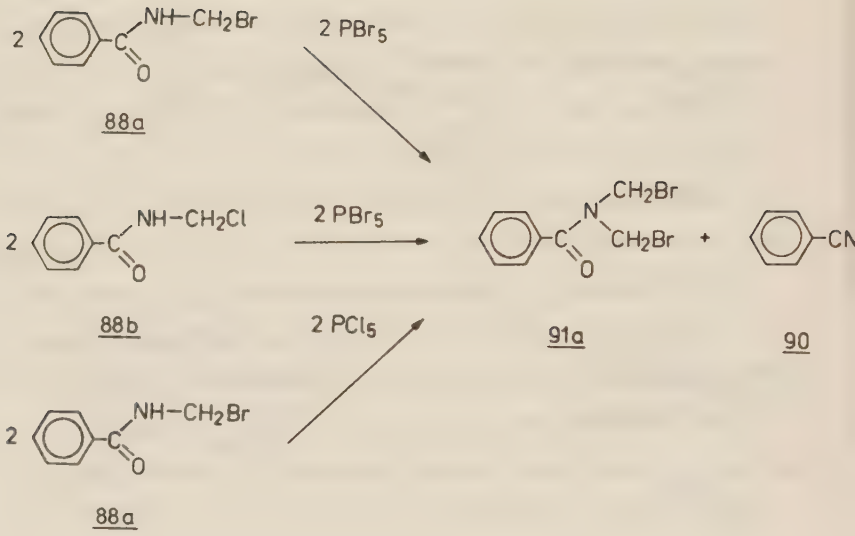


89

Nr.	X
88a/91a	Br
88b/91b	Cl

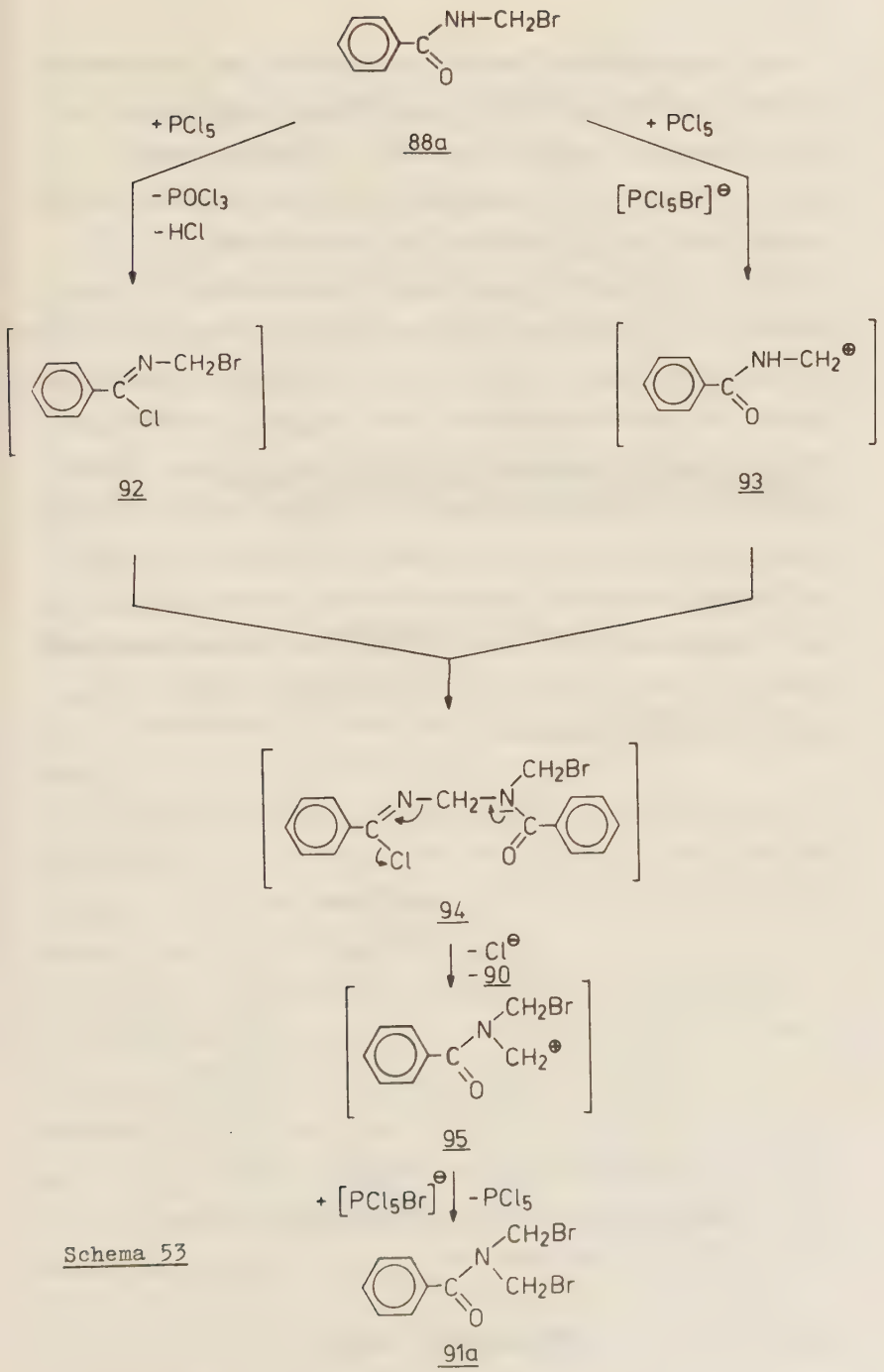
Schema 51

Setzte man statt N-Brommethyl-benzamid (88a) N-Chlormethyl-benzamid (88b) mit Phosphorpentabromid um, so entstand ebenfalls N,N-Bis-brommethyl-benzamid (91a) und Benzonitril. Auch die Reaktion von N-Brommethyl-benzamid (88a) und Phosphorpentachlorid lieferte diese Produkte.



Schema 52

Die Bildung des N,N-Bis-brommethyl-benzamids ist wie folgt denkbar: Das N-Halogenmethyl-carbonsäureamid 88a reagiert in Gegenwart von Phosphorpentahalogenid einerseits zum N-Halogenmethyl-imidoylhalogenid 92, andererseits unter Halogenidabspaltung zum Methyleniminderivat 93, die beide zum Aminal 94 reagieren könnten. Wenn dieses unter Abspaltung von Benzonitril (90) zu 95 zerfällt, würde sich daraus mit dem im vorliegenden Lösungsmittelgemisch (Diethylether, Phosphorhalogenid, Phosphoroxidhalogenid) nucleophilsten Teilchen, dem Bromidion, das N,N-Bis-brommethyl-benzamid (91a) bilden:


NH–CH2Br
O
88a
+ PCl5
- POCl3
- HCl
+ PCl5
[PCl5Br]⊖
N–CH2Br
C
Cl
92
NH–CH2⊕
93
CH2Br
N
CH2
Cl
94
- Cl⊖
- 90
95
+ [PCl5Br]⊖
- PCl5
91a

Schema 53

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß N-Brommethyl-2,2,2-trichloracetamid (87) durch Phosphorpentachlorid erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C verändert wurde. Die Schmelze lieferte allerdings weder ein Imidoylhalogenid noch ein Amid der Art 91b, sondern nur Teerprodukte.

Zusätzlich fiel als gemeinsames Nebenprodukt bei allen vorstehend beschriebenen Ansätzen, die in Diethylether durchgeführt worden waren, eine bei 44 °C/0,03 Torr siedende Flüssigkeit an. Diese mußte wegen ihrer Neigung zur Hydrolyse vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum, das nachstehend abgebildet wird, zeigt vier Signalgruppen bei 6,06 ppm, 5,81 ppm, 3,81 ppm und 1,33 ppm. Das Integralverhältnis beträgt 1:1:2:3 Protonen. Anhand der spektroskopischen Daten und mit Hilfe der Elementaranalyse konnte diese Flüssigkeit als 1,2,2-Tribrom-1-ethoxi-ethan (96) identifiziert werden.

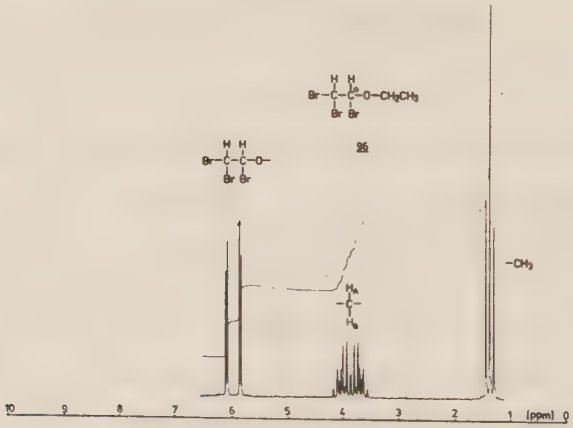


Abb. 10 : ^{1}H - NMR-Spektrum von 96

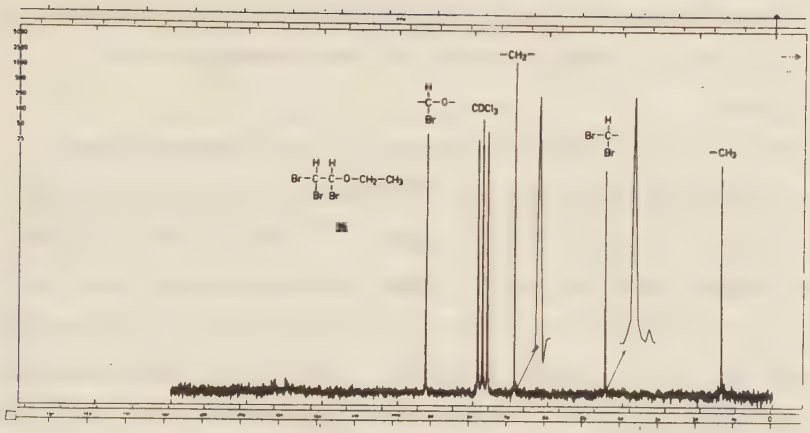


Abb. 11 : $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum von 96

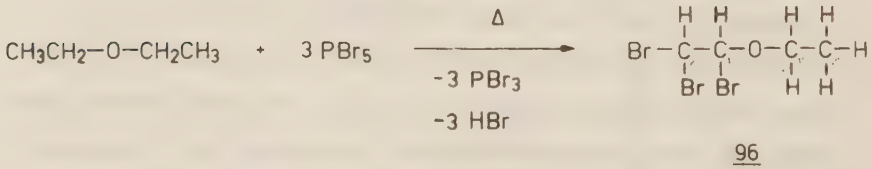
Die vorgeschlagene Struktur ist mit den spektroskopischen Daten wie folgt zu vereinbaren:
Die Methinprotonen an C_1 und C_2 ergeben ein AB-System mit Dubletts bei 6,06 und 5,81 ppm, wobei die Kopplungskonstante $^3J_{HCCH}$ = 2,8 Hz auf eine gauche-Konformation der beiden Wasserstoffatome hinweisen dürfte.

Durch die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen an $C_{1'}$, die durch die Chiralität des C_1-Atoms bewirkt wird, spalten diese beiden diastereotopen Protonen - wie auch anhand durchgeführter Entkopplungsexperimente zu belegen ist - untereinander durch geminale Kopplung zu einem AB-System auf. Dieses erfährt durch die Nachbarschaft mit den drei Methylprotonen zusätzliche Aufspaltung zu einem komplexen Fünfspinsystem

der Art ABX_3, welches als symmetrisches Multiplett bei 3,83 ppm erscheint. Die beiden Dubletts des X_3-Teils überlagern sich zu einem Triplett mit dem Schwerpunkt bei 1,33 ppm.

Das $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt vier Resonanzsignale. Die Kohlenstoffe $C_{1'}$ und $C_{2'}$ liefern die für Ethylether charakteristischen Verschiebungswerte [97]: 68,50 und 13,78 ppm. Das Signal bei 44,49 ppm ist nach Erfahrungswerten aus der Literatur [98] der $CHBr_2$-Gruppe zuzuordnen. Der C_1-Kohlenstoff kommt bei 92,06 ppm zur Resonanz; im Vergleich dazu liegt das Chlormethylsignal des Chlormethyl-n-pentylethers bei 83,14 ppm.

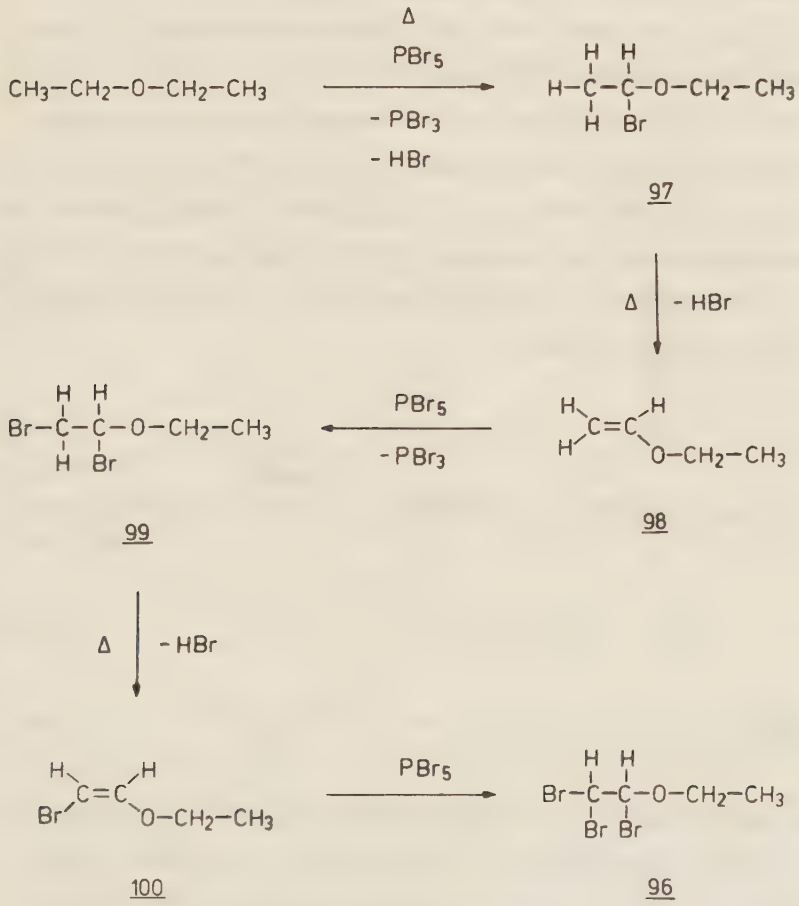
Ließ man Phosphorpentabromid während mehrerer Stunden unter Rückflußkühlung nur auf Diethylether einwirken, so konnte das vorstehend beschriebene Nebenprodukt nun als Hauptprodukt in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Unter gleichen Bedingungen reagierte Phosphortribromid nicht mit Diethylether, so daß für die Bromierung von Diethylether folgende Stöchiometrie angenommen werden kann:



96

Schema 54

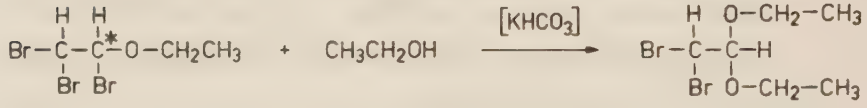
Das nachstehende Schema 55 gibt eine denkbare Möglichkeit zur Bildung von 96 an:



Schema 55

Der α-Bromether 97, der als erstes Umsetzungsprodukt denkbar wäre, bildet unter Bromwasserstoffelimination den Vinylether 98, der zum Dibromethanderivat 99 halogeniert wird. Dieses eliminiert Bromwasserstoff, wobei ein ß-Bromvinylether 100 hervorgeht, der mit Phosphorpentabromid 1,2,2-Tribrom-1-ethoxi-ethan (96) ergibt.

Durch die Überführung in ein Derivat konnte die vorgeschlagene Struktur von 96 zusätzlich bestätigt werden. Als α-halogenierter Ether ließ sich 96 durch Ethanol in das 2,2-Dibromacetaldehyddiethylacetal 101 überführen, dessen Siedepunkt annähernd mit dem übereinstimmte, der von R. Dworzak [99] für 101 angegeben wird.



96 101

Schema 56

Die spektroskopischen Daten belegen eindeutig die Struktur des Acetals 101 und damit auch die von 96. Das Acetal 101 besitzt gegenüber 96 keinen chiralen Kohlenstoff, wodurch die (C_2H_5O-)-Protonenresonanzsignale vom ABX_3-System in 96 zum A_2B_3-System in 101 vereinfacht werden. Die enantiotopen Methylengruppen in 101 liefern ein Quartett, die magnetisch äquivalenten Methylgruppen ein Triplett. Das C_1-Proton kommt

infolge der vicinalen Aufspaltung als Dublett ($^2J_{HCCH}$ = 5 Hz) bei 4,62 ppm zur Resonanz. Das C_2-Proton der $CHBr_2$-Gruppierung erscheint bei 5,57 ppm. Vergleichswerte [28c] stützen die angenommene Zuordnung.

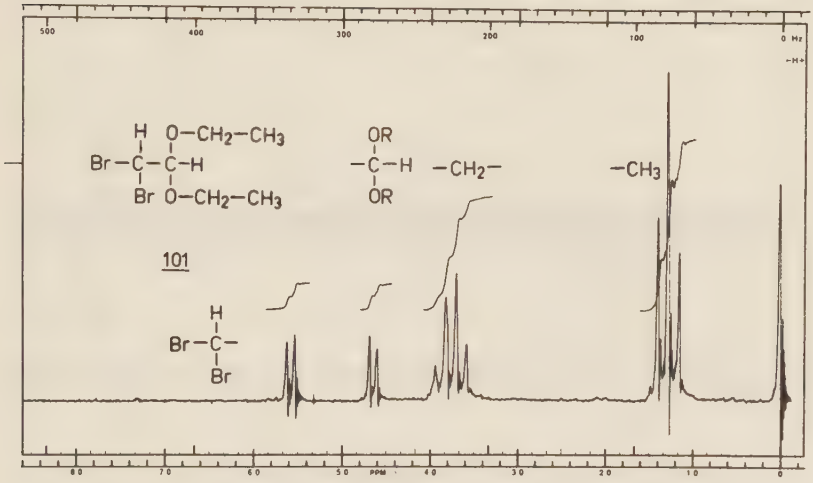


Abb. 12 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 101 in $CDCl_3$

Das $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum des Acetals 101 zeigt mit dem des α-Bromethers 96 drei übereinstimmende Resonanzsignale: die beiden (C_2H_5O-)-Kohlenstoffe kommen bei 14,86 und 63,97 ppm, der $CHBr_2$- ^{13}C-Kern bei 44,64 ppm zur Resonanz. Der Kohlenstoff C_1 erscheint im Acetal 101 um 11,2 ppm zu tieferem Feld verschoben (103,24 ppm) als im α-Bromether 96 (92,06 ppm). Der δ-Wert des Acetalkohlenstoffs korreliert mit Literaturwerten [83d].

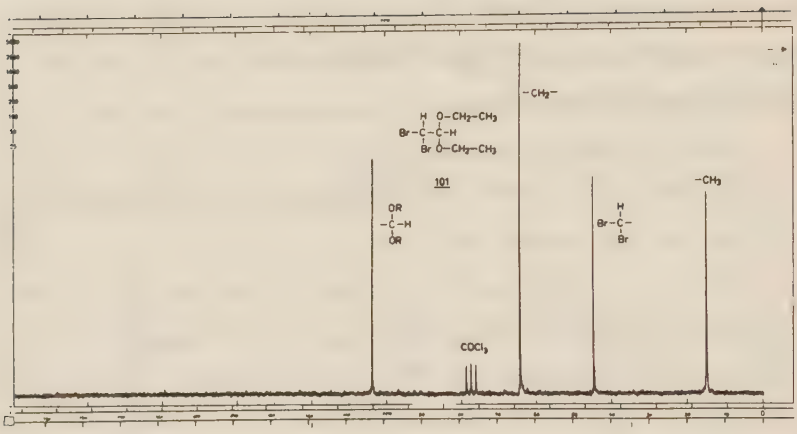
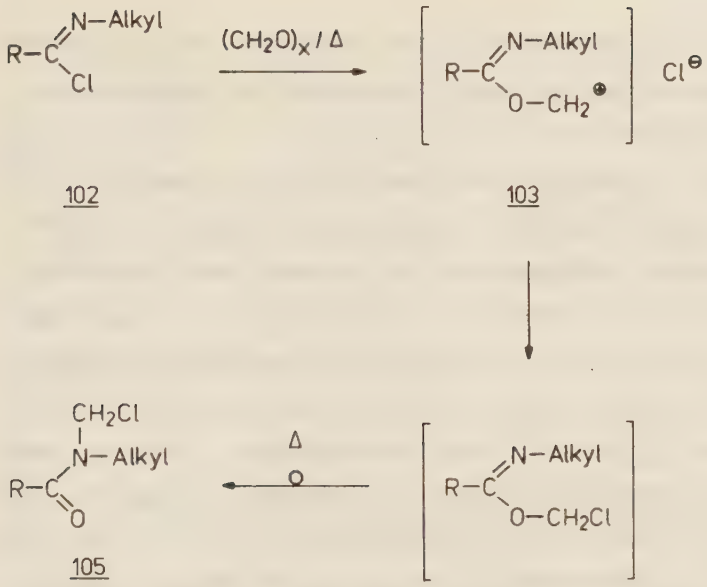


Abb. 13 : $\{^1H\}$ - ^{13}C-NMR-Spektrum von 101

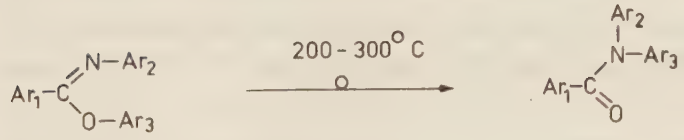
9. Umsetzungen von N-Alkyl-carbimidoylhalogeniden mit Paraformaldehyd

Zur Klärung der Frage, ob die Reaktion von N-Alkyl-carbimidoylchloriden 102 mit Paraformaldehyd ausschließlich zu N-Alkyl-N-chlormethylamiden 105 führte und nicht auch zu Alkylimido-chlormethylestern der Art 104, wurden einige Imidoylchloride mit Paraformaldehyd umgesetzt. Diese Imidoester 104 könnte man nämlich als Zwischenprodukte einer Umlagerungsreaktion formulieren, die bei Arylimidoestern 106 als Chapman-Umlagerung bekannt geworden ist [100].



102 103 105 104

Schema 57



106 107

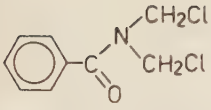
Schema 58

Im Fall der Chapman-Umlagerung lagern Arylimidoester 106 bei Temperaturen von 200 - 300 °C zu N,N-Diaryl-arylcarbonsäureamiden 107 um; sie verläuft intramolekular, wobei elektronenziehende Substituenten am Aryloxiring die Reaktion beschleunigen. Die Bildung von z.B. N-Alkyl-N-arylcarbonsäure-

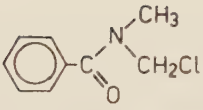
amiden aus Arylimido-alkylestern erfordert teilweise höhere Temperaturen und soll durch intermolekulare Alkylgruppenübertragung erfolgen.

Wurden entsprechend der Vorschrift von G. Rumbaur +) [15] die N-Alkylimidoylchloride 47a, 46a und 45a mit der äquivalenten Menge Paraformaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 60 bis 80 °C erwärmt, so waren auch in den Rohansätzen außer Polymeren nur die N-Alkyl-N-chlormethyl-carbonsäureamide 91b, 108 und 109 nachweisbar. Ohne Zusatz der Lewis-Säure entstanden die gleichen Verbindungen, allerdings waren deutlich längere Reaktionszeiten erforderlich. Aus den entsprechenden Ansätzen mit N-Cyclohexyl-benzimidoylchlorid (43a) N-Cyclohexyl-acetimidoylchlorid (44a) und N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11) konnten auch bei Variation der Reaktionsbedingungen nur Teerprodukte isoliert werden. Ein Alkylimido-chlormethylester war in keinem Fall dieser Umsetzungsreihe zu beobachten, was aber dessen Existenz als reaktive Zwischenstufe nicht ausschließt.

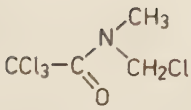
+) Diese Vorschrift geht auf die Versuche von L. Henry [101] und M. Descudé [102] zurück, die festgestellt hatten, daß sich Aldehyde mit Säurechloriden in Gegenwart von Lewis-Säuren zu (α-Halogenalkyl) carbonsäureestern umsetzen lassen. Eine neuere Interpretation des Reaktionsablaufes auf der Grundlage kinetischer Messungen geben P. Bigler und M. Neuenschwander [103].



91b



108

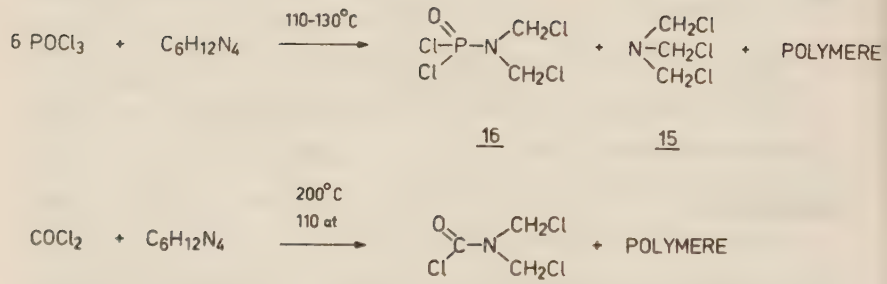


109

Schema 59

10. Darstellung von N,N-Bis-chlormethyl-carbonsäureamiden

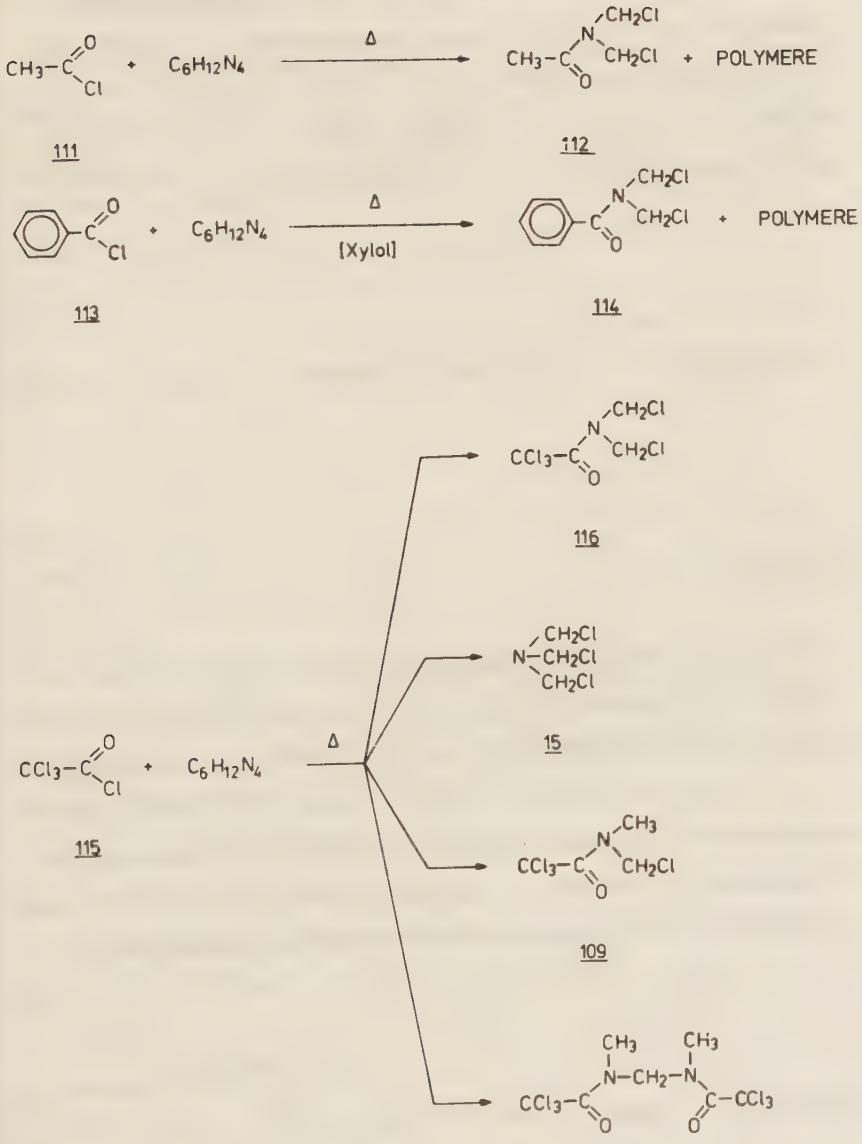
Aufgrund ihrer beiden reaktiven Halogenatome sollten N,N-Bis-halogenmethyl-carbonsäureamide unter Verwendung entsprechender Nucleophile geeignete Reagenzien zur Synthese von Heterocyclen darstellen. Es erschien daher sinnvoll, unter Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit zu weiteren Amiden außer 16, 91a und 91b zu kommen. Wie eingangs erwähnt wurde (S. 20), ist das Bis-chlormethylamid 16 unter anderem durch Erhitzen von Hexamethylentetramin und Phosphoroxidchlorid zugänglich. Eine Patentschrift der Firma Bayer [104] beschreibt eine vergleichbare Reaktion, die aus Phosgen und Hexamethylentetramin bei 110 at und 200 °C das Carbamoylchlorid 110 liefert.



Schema 60

Die Umsetzung von Säurechloriden mit Hexamethylentetramin sollte also möglicherweise eine lohnende Synthesemöglichkeit für Bis-chlormethyl-carbonsäureamide darstellen.

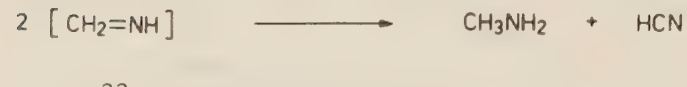
Die vorliegenden positiven Ergebnisse zeigen, daß dieses einfache Verfahren tatsächlich allgemeine Anwendbarkeit besitzt. Von Fall zu Fall waren allerdings die äußeren Bedingungen zu variieren, um günstige Ausbeuten zu erzielen: Während Acetylchlorid (111) bei mehrstündigem Erhitzen im Bombenrohr in 63prozentiger Ausbeute das gewünschte Carbonsäureamid 112 lieferte, mußte Benzoylchlorid (113) in Xylol als Lösungsmittel (Siedebereich etwa 130 - 140 °C) umgesetzt werden (Ausbeute 39 % d.Th.). Der Ansatz von Trichloracetyl-


CH3–C(=O)–Cl
C6H12N4
Δ
CH3–C(=O)–N(CH2Cl)2
POLYMERE
111
112
C6H5–C(=O)–Cl
C6H12N4
Δ
[Xylol]
C6H5–C(=O)–N(CH2Cl)2
POLYMERE
113
114
CCl3–C(=O)–Cl
C6H12N4
Δ
115
CCl3–C(=O)–N(CH2Cl)2
116
N(CH2Cl)3
15
CCl3–C(=O)–N(CH3)CH2Cl
109
CCl3–C(=O)–N(CH3)–CH2–N(CH3)–C(=O)–CCl3
117

Schema 61

chlorid (115), der ohne Lösungsmittel durchgeführt wurde, erbrachte außer 116 als Nebenprodukte auch 15, 109 und 117.

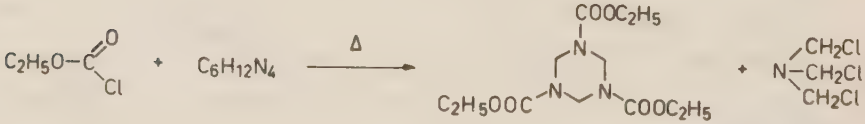
Die Bildung der N-Methylamide 117 und 109 könnte mit intermediär entwickeltem Methylamin erklärt werden, welches durch Disproportionierung von Methylenimin (33) hervorgehen soll [105].



33

Schema 62

Kochte man Chlorameisensäureethylester (118) bis zur Auflösung des Hexamethylentetramins, so waren lediglich das trimere Methyleniminderivat 119 und Tris-chlormethyl-amin (15) in jeweils geringer Ausbeute aus Polymeren isolierbar. Unter optimierten Bedingungen sollte allerdings auch hier die Isolierung des gewünschten Amids möglich sein, was aber aus Zeitgründen weiteren Untersuchungen vorbehalten werden muß.



118 119 15

Schema 63

11. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im ersten Teil mit der Darstellung des noch nicht beschriebenen N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorids (11), die in einer komplexen Reaktion noch eine Reihe weiterer teils neuartiger (16) teils bekannter auf diesem Wege noch nicht erhaltener Substanzen liefert. Eine Deutung der Entstehung dieser Produkte wird versucht. Die Synthese des bis zum Zeitpunkt seiner Isolierung noch unbekannten N-Methyl-trichloracetimidoylchlorids (45a) liefert ausschließlich das erwartete Produkt.

Der zweite Teil beschreibt bei Imidoylhalogeniden die kronenetherkatalysierte nucleophile Substitution von Chlorid durch Fluorid, die bei geringem apparativem Aufwand in hohen Ausbeuten sowie unter schonenden Bedingungen zu teilweise noch nicht bekannten Imidoylfluoriden führt. Die IR-, ^{1}H-NMR- sowie die bislang noch nicht beschriebenen ^{13}C-NMR-Daten der eingesetzten bzw. isolierten Imidoylhalogenide werden soweit als möglich gedeutet.

Mit Diazomethan reagieren Imidoylhalogenide nicht wie ihre Sauerstoffanaloga, die Carbonsäurehalogenide. Die eingesetzten Imidoylhalogenide erweisen sich mit einer Ausnahme als zu reaktionsträge. Nur im Falle des stark negativ substituierten Imidoylchlorids 11 tritt vermutlich über einen ionischen Übergangszustand Cyclisierung zum 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazol 61 ein, dessen Struktur spektroskopisch abgesichert wird.

Geeignete bifunktionelle Nucleophile, die mit N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) jeweils Dihydro-s-triazinderivate ergeben, sind Benzamidin, 2-Aminopyridin und 2-Aminobenzothiazol. N,N'-Dimethylthioharnstoff liefert als Hauptprodukte zwei cyclische Isothioharnstoffderivate (82 und 83) sowie in geringer Ausbeute das Thioharnstoffisomere 81. Als weitere Substanz fällt ein 4H-1,3,5-Thiadiazin 84 an. Die ^{13}C-NMR-Spektren der synthetisierten Heterocyclen werden diskutiert.

N-Halogenmethyl-benzamide werden durch Phosphorpentabromid zu Benzonitril und Bis-brommethyl-benzamid (91a) umgesetzt, dessen Struktur gegenüber der eines Imidoesters eindeutig bewiesen wird. N-Halogenmethyl-imidoylbromide können nicht isoliert werden. N-Brommethyl-benzamid (88a) ergibt mit Phosphorpentachlorid ebenfalls 91a. Als Nebenprodukt der Umsetzungen der Amide mit Phosphorpentabromid in Diethylether wird ein α-Bromether 96 erhalten.

Die Reaktion von Paraformaldehyd mit N-Alkyl-imidoylchloriden liefert N-Alkyl-N-chlormethylamide, in keinem Fall aber Imidoester.

Bis-chlormethyl-amide können auch durch Umsetzung von Säurechloriden mit Hexamethylentetramin gewonnen werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche Arbeiten im Zusammenhang mit Imidoylhalogeniden wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreien Lösungsmitteln unter trockenem Stickstoff oder Argon ausgeführt.

Die Schmelzpunkte in ^{o}C sind unkorrigiert und wurden mit Hilfe eines Linström-Blockes ermittelt.

Elementaranalysen wurden mit einem 185-CHN-Autoanalyzer der Fa. Hewlett-Packard (nur Stickstoff) und einem CH-Gerät nach Dr. F. Salzer, CWH, der Fa. Labormatic/Wösthoff erhalten. Chlor und Phosphor wurden nach der Schöniger-Methode mit 0,02 N-Silbernitratlösung potentiometrisch bzw. 0,005 M Cer-III-chloridlösung gegen Eriochromschwarz T titriert. Fluor wurde gravimetrisch als Bleichlorfluorid bestimmt [76].

Elektronenspektren wurden mit einem PMQ II Spektralphotometer der Fa. Zeiss aufgenommen.

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte auf einem IR-Spektrometer 257 der Fa. Perkin-Elmer; die charakteristischen Bandenlagen werden in cm^{-1} angegeben.

Falls nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-Spektren in Deuterochloroform vermessen. ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten A 60 A, T 60 und XL 100 der Fa. Varian und einem Jeol JNM- FX 100 registriert. Die angegebenen Verschiebungswerte gegenüber TMS als innerem Standard beziehen sich auf die δ-Skala und sind in ppm angegeben (Meßtemperatur 40 ^{o}C). Es werden folgende Abkürzungen verwendet: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, M = Multiplett und H = Hügel.

^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden bei 20 °C mit einem XL-100 Gerät der Fa. Varian aufgenommen. Die δ-Werte der ^{13}C-NMR-Spektren in ppm beziehen sich auf TMS als innerem Standard; die δ-Angaben der ^{31}P-NMR-Spektren in ppm beziehen sich auf 85prozentige, wäßrige Phosphorsäure als äußerem Standard. ^{13}C-NMR-Spektren wurden teilweise auch von einem Jeol JNM-FX 100 registriert.

Als Massenspektrometer stand ein MAT-111 der Firma Varian zur Verfügung.

Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit N-Chlormethyl-trichloracetamid (12)

21,1 g (0,1 mol) N-Chlormethyl-trichloracetamid (12) und 20,8 g (0,1 mol) Phosphorpentachlorid werden 60 - 90 Minuten lang auf 130 °C erhitzt. Die Fraktionierung des eingeengten Tetrachlorkohlenstoffextraktes liefert:

Trichloracetylchlorid (13)	7,3 g (40 % d.Th.)+
N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11)	5,3 g (23 % d.Th.)
Phosphorsäuredichlorid-bis(chlormethyl)amid (16)	4,7 g (40 % d.Th.)

Als Sublimat geht über:

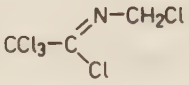
Tris(chlormethyl)amin (15)	0,25 g (5 % d.Th.)

Der Rückstand des Tetrachlorkohlenstoffextraktes enthält:

1,3,2,4-Diazadiphosphetidinderivat 17	1,5 g (7,5 % d.Th.)

+) Von den Folgeprodukten von 12 findet man somit 63 % d.Th. Trichloracetylderivate und 75 % d.Th. Methyleniminabkömmlinge.

N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11)



11

In einem mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Rundkolben wird unter Rühren eine feingepulverte Mischung von 21,1 g (0,1 mol) N-Chlormethyl-trichloracetamid (12) und 20,8 g (0,1 mol) Phosphorpentachlorid bei 130° C ca. 60 - 90 Minuten lang verschmolzen. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird dieses mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die überstehende Lösung wird von der ausgefallenen Festsubstanz abgetrennt und bei vermindertem Druck eingeengt. Die verbliebene gelbe Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, stark tränenreizend; mischbar mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Diethylether.

Ausbeute: 5,3 g (23 % d.Th.)

Sdp. : 51° C / 0,5 Torr

Analyse : $C_3H_2Cl_5N$ (229,33)

Ber.:	15,71 % C	0,87 % H	6,10 % N	77,29 % Cl
Gef.:	15,76 % C	0,86 % H	6,34 % N	75,09 % Cl

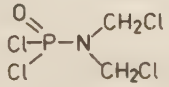
^{1}H-NMR : 5,37 (S; $-CH_2-$)

^{13}C-NMR : 60,68 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 164,1 Hz)
94,69 (CCl_3-)
145,14 ($-CCl=N-$; $^3J_{CNCH}$ = 8,5 Hz)

IR (Film): 3315, 2975 und 2930 (ν_{CH}), 1670 ($\nu_{C=N}$), 1418 (δ_{CH}), 1295, 1202, 1140, 1078, 1018, 830, 779, 727

MS (m/e) : 227 (M^+; 0,1 %), 192 (6,5 %), 157 (8,1 %), 122 (14,3 %), 117 (21,4 %), 110 (100 %), 96 (9,5 %), 78,5 (3,6 %), 49 (61,8 %), 36 (30,9 %)

Phosphorsäuredichlorid-bis(chlormethyl)amid (16)



16

Die bei der Isolierung von 11 verbliebene Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert.

Farblose Flüssigkeit von eigenartigem, stechendem Geruch; mischbar mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether. Hydrolyseempfindlich.

Ausbeute : 4,7 g (40 % d.Th. ber. auf eingesetztes Carbonsäureamid 12)

Sdp. : 40° C / 0,005 Torr

Analyse : $C_2H_4Cl_4NOP$ (230,86)

Ber.:	10,40 % C	1,75 % H	61,43 % Cl	6,07 % N	13,42 % P
Gef.:	10,02 % C	1,63 % H	61,33 % Cl	5,80 % N	13,53 % P

^{1}H-NMR : 5,35 (D; $^3J_{HCNP}$ = 17,0 Hz)

^{13}C-NMR : 56,67 (-CH_2-; $^1J_{CH}$ = 169,6 Hz; $^2J_{CNP}$ = 7,1 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 5,4 Hz)

^{31}P-NMR : -13,35

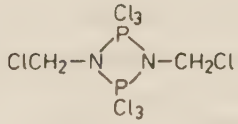
IR (Film) : 3040 und 2975 (ν_{CH}), 1672, 1458, 1442 (δ_{CH}), 1343, 1315, 1277 ($\nu_{P=O}$), 1235, 1146, 1072, 918, 759, 702, 675

MS (m/e) : 230 (0,2 %), 229 (M^+; 0,2 %), 194 (100 %), 117 (18,4 %), 112 (33,2 %), 110 (75 %), 49 (71 %), 42 (73,7 %)

16 ist auch wie folgt darstellbar:

15,3 g (100 mmol) Phosphoroxidchlorid werden mit 2,34 g (16,6 mmol) Hexamethylentetramin etwa 90 Minuten lang auf 110 - 130 °C erhitzt. Die Destillation des eingeengten Rohansatzes liefert 0,4 g (3,5 % d.Th.) 16. Bei den im Kühler sublimierten Kristallen (0,5 g) handelt es sich um Tris(chlormethyl)amin.

1,3-Bis(chlormethyl)-2,2,2,4,4,4-hexachlor-1,3,2,4-diaza-diphosphetidin (17)



17

Die bei der Darstellung von Imidoylchlorid 11 ausgefällten gelblichweißen Kristalle werden mit Petrolether gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Farblose, grobe Kristalle; löslich in Chloroform, weniger in Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether sowie Petrolether. Äußerst hygroskopisch; mit Wasser sehr heftig reagierend.

Ausbeute : 1,5 g (7,5 % d.Th. ber. auf eingesetztes Carbonsäureamid 12)

Schmp. : 136° C (Lit.: 133 - 135° C [26] / 140 - 141 °C [17])

Analyse : $C_2H_4Cl_8N_2P_2$ (401,67)

Ber.:	5,98 % C	1,00 % H	70,61 % Cl	6,97 % N	15,42 % P
Gef.:	5,86 % C	1,07 % H	70,56 % Cl	6,49 % N	15,08 % P

^{1}H-NMR : 5,37 (T; $^3J_{HNCP}$ = 29 Hz)
(Lit.[17]): 5,23; $^3J_{HCNP}$ = 300 Hz!)

^{13}C-NMR : 54,93 ($^1J_{CH}$ = 168,1 Hz; $^5J_{CNPNCH}$ = 0,8 Hz)

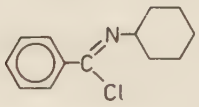
^{31}P-NMR : +78,85

IR : a) (CCl_4): 3020 und 2970 (ν_{CH}), 1437 (δ_{CH}), 1302, 1261, 1155, 990, 705, 678

b) (Nujol): 3030 (ν_{CH}), 1436 (δ_{CH}), 1302, 1298, 1261, 1149, 988, 813, 710, 700, 671

MS (m/e) : 363 (8,9 %), 200 (16,3 %), 171 (8,2 %), 168 (32 %), 166 (100 %), 164 (97 %), 136 (32 %), 101 (94 %), 94 (30,8 %)

N-Cyclohexyl-benzimidoylchlorid (43a)



43a

Darstellung : Lit. [6]

Sdp. : 84° C / 0,02 Torr (Lit.[6]: 111 - 112° C / 1 Torr)

Analyse : $C_{13}H_{16}ClN$ (221,72)

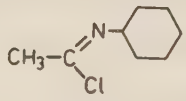
^{1}H-NMR : 1,60 (M; 10 H; $H_{2'}$-$H_{11'}$)
3,88 (H; 1 H; $H_{1'}$)
7,37 (M; 3 H; H_3-H_5)
8,02 (M; 2 H; H_2/H_6)

^{13}C-NMR : 24,54 ($C_{3'}/C_{5'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,3 Hz)
25,94 ($C_{4'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,8 Hz)
32,74 ($C_{2'}/C_{6'}$; $^{1}J_{CH}$ = 129,0 Hz)
62,62 ($C_{1'}$; $^{1}J_{CH}$ = 134,3 Hz)
128,32 (C_3/C_5; $^{1}J_{CH}$ = 162,0 Hz)
129,19 (C_2/C_6; $^{1}J_{CH}$ = 162,6 Hz)
131,13 (C_4; $^{1}J_{CH}$ = 161,0 Hz; $^{3}J_{CCCH}$ = 7,7 Hz)
136,31 (C_1)
139,26 (-CCl=N-)

IR (Film) : 3295, 3055 (ν_{CH}; Aromat), 2910 und 2845 (ν_{CH}; Aliphat), 1655 ($\nu_{C=N}$), 1580, 1486, 1443, 1362, 1347, 1309, 1240, 1210, 1174, 1054, 1026, 953, 898, 888, 859 (ν_{CCl}), 760, 682, 655

MS (m/e) : 103 (100 %), 83 (8,1 %), 82 (30,9 %), 77 (11,4 %), 76 (51,8 %), 67 (64,6 %), 55 (21,1 %), 54 (37,4 %) 50 (22,7 %), 41 (34 %)

N-Cyclohexyl-acetimidoylchlorid (44a)



44a

Darstellung : Lit. [6]

Sdp. : 27° C / 0,01 Torr (Lit.[6]: 45-46° C / 0,04 Torr)

$C_8H_{14}ClN$ (159,66)

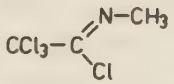
^{1}H-NMR : 1,53 (M; 10 H; $H_{2'}$-$H_{11'}$)
2,34 (S; 3 H; CH_3-)
3,53 (H; 1 H; $H_{1'}$)

^{13}C-NMR : 24,58 ($C_{3'}$/$C_{5'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,1 Hz)
25,71 ($C_{4'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,5 Hz)
29,58 (CH_3-; $^{1}J_{CH}$ = 130,8 Hz)
32,63 ($C_{2'}$/$C_{6'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,3 Hz)
62,38 ($C_{1'}$; $^{1}J_{CH}$ = 135,6 Hz)
137,96 (-CCl=N-)

IR (Film) : 3390, 2925 und 2850 (ν_{CH}), 1705 ($\nu_{C=N}$),
1447 und 1430 und 1363 (δ_{CH}), 1147,
1083, 919, 889, 840

MS (m/e) : 118 (0,47 %), 98 (0,95 %), 83 (9,6 %),
82 (33,5 %), 67 (77,6 %), 60 (10,8 %),
55 (18,0 %), 54 (45,6 %), 41 (100 %), 40 (34,7 %)

N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a)



45a

In einem mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenem Rundkolben wird unter Rühren eine feingepulverte Mischung

von 17,64 g (0,1 mol) N-Methyl-trichloracetamid (38) und 20,8 g (0,1 mol) Phosphorpentachlorid 30 Minuten lang bei 130° C verschmolzen. Der Fortgang der Umsetzung wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei vermindertem Druck entfernt man das gebildete Phosphoroxidchlorid aus der gelben Reaktionslösung und unterwirft den Rückstand der Destillation. Die Hauptfraktion siedet bei 61° C / 13 Torr.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, mischbar mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Diethylether. Hydrolyseempfindlich.

Ausbeute: 16,6 g (85 % d.Th.)

Sdp. : 61° C / 13 Torr (Lit.[36]: 58 - 60° C / 14 Torr)

Analyse : $C_3H_3Cl_4N$ (194,89)

Ber.:	18,49 % C	1,55 % H	7,19 % N	72,77 % Cl
Gef.:	18,41 % C	1,49 % H	7,00 % N	72,51 % Cl

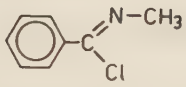
^{1}H-NMR : 3,44 (S; CH_3-)

^{13}C-NMR : 40,98 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 138,9 Hz)
95,27 (CCl_3-)
142,03 (-C(Cl)=N-; $^3J_{CNCH}$ = 10,4 Hz)

IR (Film): 3340, 2918 und 2855 (ν_{CH}), 1682 ($\nu_{C=N}$), 1445 und 1395 (δ_{CH}), 1145, 1062, 995 (ν_{CCl}; sp^2-Kohlenstoff), 820, 775, 725

MS (m/e): 158 (6,5 %), 123 (6,0 %), 117 (16,3 %), 108 (10,8 %), 82 (9,8 %), 76 (100 %), 36 (25 %)

N-Methyl-benzimidoylchlorid (46a)



46a

Die Darstellung erfolgt entsprechend der Vorschrift von J. von Braun et al. [5b].

Sdp. : 89,5° C / 12 Torr (Lit.[5b]: 90 - 92° C / 13 Torr)
C_8H_8ClN (153,61)

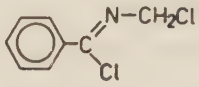
^{1}H-NMR : 3,35 (S; 3 H; CH_3-)
7,23 (M; 3 H; H_3-H_5)
7,97 (M; 2 H; H_2/H_6)

^{13}C-NMR : 40,98 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 137,4 Hz)
128,40 (C_3/C_5; $^1J_{CH}$ = 162,0 Hz)
128,93 (C_2/C_6; $^1J_{CH}$ = 162,8 Hz)
131,30 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,7 Hz)
136,01 (C_1; $^3J_{CCCH}$ = 6,2 Hz)
143,82 (-CCl=N-)

IR (Film): 3310, 3060 (ν_{CH}; Aromat), 2906 und 2855 (ν_{CH}; CH_3-), 1672 ($\nu_{C=N}$), 1598, 1580, 1489, 1447, 1397, 1310, 1227, 1178, 1075, 1027, 1001, 990, 921, 877 (ν_{CCl}), 761, 686, 646

MS (m/e) : 154 (1,25 %), 153 (M^+; 3,9 %), 118 (100 %), 103 (71,8 %), 91 (11 %), 77 (67,2 %), 76 (43,7 %)

N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a)



47a

Darstellung, ^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektrum sind bereits behandelt worden [12c, 15].

^{13}C-NMR (-) : 61,45 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 163,7 Hz)
128,45 (C_3/C_5; $^1J_{CH}$ = 163,6 Hz)
129,15 (C_2/C_6; $^1J_{CH}$ = 163,7 Hz)
132,38 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,6 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
134,56 (C_1; $^3J_{CCCH}$ = 6,9 Hz)
147,18 (-CCl=N-)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Carbimidoylfluoriden

In einer Lösung von 0,4 g (1,5 mmol) 18-Crown-6 in 30 ml Acetonitril wird 3,5 g (60 mmol) feingepulvertes, wasserfreies Kaliumfluorid +) suspendiert und zusammen mit 30 mmol des

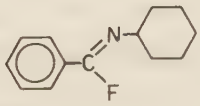
---

+) Handelsübliches Kaliumfluorid wird im Trockenschrank zwölf Stunden lang bei 120° C erhitzt.

Carbimidoylchlorids bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Umsetzung wird die gelbliche Lösung des Imidoylfluorides mit Hilfe einer Umkehrfritte filtriert und bei vermindertem Druck bei Raumtemperatur eingeengt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Die isolierten Imidoylfluoride stellen äußerst hydrolyseempfindliche, farblose, stechend riechende Substanzen dar, die mit indifferenten organischen Lösungsmitteln mischbar bzw. darin löslich sind.

N-Cyclohexyl-benzimidoylfluorid (43b)



43b

Ansatz : 8,9 g (40 mmol) N-Cyclohexyl-benzimidoylchlorid (43a)
Reaktionszeit: 12 h
Ausbeute: 7,1 g (86 % d.Th.) (Lit.[39]: 59 % d.Th.)
Farblose, kristalline Festsubstanz +).

+) Die Substanz wurde bisher nur als Flüssigkeit beschrieben [38, 39].

Sdp. : 61° C / 0,02 Torr (Lit.[39]: 87-88° C / 0,4 Torr)

Schmp. : 38° C

Analyse : $C_{13}H_{16}FN$ (205,27)

Ber.: 76,06 % C 7,85 % H 9,26 % F 6,82 % N

Gef.: 75,87 % C 7,65 % H 9,15 % F 6,73 % N

^{1}H-NMR : 1,58 (M; 10 H; $H_{2'}$ - $H_{11'}$)
3,90 (H; 1 H; $H_{1'}$)
7,40 (M; 3 H; H_3 - H_5)
7,91 (M; 2 H; H_2/H_6)

^{13}C-NMR : 24,75 ($C_{3'}/C_{5'}$; $^1J_{CH}$ = 128,0 Hz)
25,95 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 127,3 Hz)
33,96 ($C_{2'}/C_{6'}$; $^1J_{CH}$ = 127,5 Hz)
54,58 ($C_{1'}$; $^1J_{CH}$ = 136,3 Hz; $^3J_{CNCF}$ = 19,5 Hz)
128,07 (C_2/C_6; $^1J_{CH}$ = 163,0 Hz; $^3J_{CCCF}$ = 4,8 Hz)
128,46 (C_3/C_5; $^1J_{CH}$ = 162,0 Hz)
130,11 (C_1; $^2J_{CCF}$ = 46,4 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,0 Hz)
131,37 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
147,77 (-CF=N-; $^1J_{CF}$ = 334,4 Hz)

IR (Film; Schmelze; BaF_2-Fenster):
3380, 3081 und 3061 und 3030 (ν_{CH}; Aromat), 2922 und 2845 (ν_{CH}; Aliphat), 1708 ($\nu_{C=N}$), 1482, 1450, 1368, 1348, 1312, 1268, 1256, 1239, 1175, 1080, 1061, 1029, 1001 (ν_{CF}), 925, 888

MS (m/e) : 206 (2,5 %), 205 (M^+; 20,2 %), 204 (2,7 %), 190 (1,1 %), 185 (1,1 %), 176 (11,9 %), 163 (8,4 %), 162 (20,2 %), 150 (7,2 %), 148 (7,2 %), 124 (15,5 %), 122 (3,7 %), 103 (100 %), 96 (1 %), 82 (23,8 %), 77 (14,3 %), 76 (38,2 %), 67 (60,8 %), 54 (37,0 %), 44 (16,7 %), 41 (23,8 %), 39 (20,2 %)

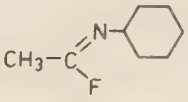
Abweichende Daten beschreibt J.R. Norell [39]:

^{1}H-NMR : Fünf Aromatenprotonen in e i n e m Multiplett bei 7,5 ppm

IR : $\nu_{C=N}$ bei 1695 cm^{-1}

MS : kein Molekülion.

N-Cyclohexyl-acetimidoylfluorid (44b)



44b

Ansatz : 6,4 g (40 mmol) N-Cyclohexyl-acetimidoylchlorid (44a)

Reaktionszeit: 6 h

Ausbeute: 4,8 g (83 % d.Th.) (Lit.[39]: 33 % d.Th.)

Sdp. : 30 - 31° C / 2 Torr (Lit.[39]: 40 - 42 °C / 4,0 Torr)

$C_8H_{14}FN$ (143,20)

^{1}H-NMR +) : 1,52 (M; 10 H; $H_{2'}$ - $H_{11'}$)
2,02 (D; $^{3}J_{HCCF}$ = 10,5 Hz; 3 H; CH_{3}-)
3,67 (H; 1 H; $H_{1'}$)

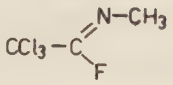
^{13}C-NMR : 18,48 (CH_{3}-; $^{1}J_{CH}$ = 129,7 Hz; $^{2}J_{CCF}$ = 46,5 Hz)
24,76 ($C_{3'}$/$C_{5'}$; $^{1}J_{CH}$ = 128,2 Hz)
25,70 ($C_{4'}$; $^{1}J_{CH}$ = 127,5 Hz)
33,81 ($C_{2'}$/$C_{6'}$; $^{1}J_{CH}$ = 127,6 Hz)
54,11 ($C_{1'}$; $^{1}J_{CH}$ = 138,0 Hz; $^{3}J_{CNCF}$ = 19,7 Hz)
149,12 (-CF=N-; $^{1}J_{CF}$ = 338,3 Hz)

IR (Film, BaF_2-Fenster) +):
3460, 3015, 2925 und 2850 (ν_{CH}), 2252, 1741 ($\nu_{C=N}$), 1448 und 1436 (δ_{CH}), 1376, 1368, 1168 (ν_{CF}), 1138, 1088, 1037, 1020, 943, 888, 844, 805

MS (m/e) : 143 (M^{+}; 1,9 %), 128 (2,8 %), 123 (2,5 %), 115 (10,2 %), 100 (14,6 %), 87 (6,7 %), 83 (23,8 %), 82 (29,2 %), 67 (78,5 %), 62 (13,5 %), 56 (12,3 %), 55 (57,2 %), 54 (46,5 %), 41 (100 %), 39 (38,1 %)

+) Die ^{1}H-NMR-Daten stimmen weitgehend mit Lit. [39] überein; IR [39]: $\nu_{C=N}$ bei 1730 cm^{-1}.

N-Methyl-trichloracetimidoylfluorid (45b)



45b

Ansatz : 5,85 g (30 mmol) N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a)

Reaktionsbedingungen : 120 h unter Rückfluß in siedendem Acetonitril (Sdp.: 81° C); 6 mmol 18-Crown-6.

Ausbeute : 3,4 g (64 % d.Th.)

Sdp. : 39° C / 40 Torr

Analyse : $C_3H_3Cl_3FN$ (178,43)

Ber. : 10,65 % F

Gef. : 10,37 % F

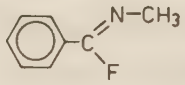
^{1}H-NMR : 3,24 (D; $^4J_{HCNCF}$ = 0,75 Hz; CH_3-)

^{13}C-NMR (CD_3CN): 34,29 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 139,5 Hz; $^3J_{CNCF}$ = 19,3 Hz)
88,88 (CCl_3-; $^2J_{CCF}$ = 63,6 Hz)
145,40 (-CF=N-; $^1J_{CF}$ = 347,7 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 8,2 Hz)

IR (CH_3CN) : 3455, 2875 (ν_{CH}), 1737 ($\nu_{C=N}$), 1246, 1195 (ν_{CF}), 1134, 1012, 881, 833, 817, 786, 712, 638

MS (m/e) : 177 (M^+; 1,1 %), 143 (0,4 %), 142 (2,9 %), 123 (1,35 %), 117 (2,45 %), 113 (1,35 %), 108 (2,45 %), 101 (8,1 %), 82 (2,7 %), 78 (2,0 %), 76 (2,7 %), 60 (100 %), 41 (11,5 %)

N-Methyl-benzimidoylfluorid (46b)



46b

Ansatz : 4,61 g (30 mmol) N-Methyl-benzimidoylchlorid (46a)

Reaktionszeit: 12 h

Ausbeute : 3,65 g (89 % d.Th.)

Sdp. : 50° C / 11 Torr

Analyse : C_8H_8FN (137,16)

Ber.: 70,06 % C 5,88 % H 13,85 % F

Gef.: 69,41 % C 5,86 % H 13,36 % F

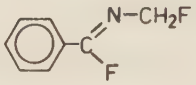
^{1}H-NMR : 3,20 (D; $^4J_{HCNCF}$ = 0,3 Hz; 3 H; CH_3-)
7,4 (M; 3 H; H_3 - H_5)
7,85 (M; 2 H; H_2/H_6)

^{13}C-NMR : 32,86 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 137,1 Hz; $^3J_{CNCF}$ = 25,7 Hz)
127,81 (C_2/C_6; $^1J_{CH}$ = 163,4 Hz; $^3J_{CCCF}$ = 4,4 Hz)
128,52 (C_3/C_5; $^1J_{CH}$ = 163,3 Hz; $^4J_{CCCCF}$ = 1,7 Hz)
129,69 (C_1; $^2J_{CCF}$ = 45,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,0 Hz)
131,49 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,0 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,3 Hz)
150,50 (-CF=N-; $^1J_{CF}$ = 335,1 Hz)

IR (Film) : 3395, 3055 (ν_{CH}; Aromat), 2921 und 2868 (ν_{CH};CH_3-),
1710 ($\nu_{C=N}$), 1600, 1578, 1491, 1447, 1402,
1268, 1034 (ν_{CF}), 1020, 970, 769, 686, 661

MS (m/e) : 137 (M^+; 71,8 %); 136 (100 %), 118 (35,9 %),
117 (5,1 %), 116 (18 %), 103 (69,3 %), 96 (98,7 %),
91 (22,1 %), 77 (52,7 %), 76 (42,3 %), 70 (7,7 %)

N-Fluormethyl-benzimidoylfluorid (47b)



47b

Ansatz : 5,65 g (30 mmol) N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a)
7,0 g (120 mmol) Kaliumfluorid
1,2 g (4,5 mmol) 18-Crown-6
30 ml Acetonitril

Reaktionszeit: 65 h

Ausbeute : 4,3 g (91 % d.Th.)

Sdp. : 25° C / 0,01 Torr

Analyse : $C_8H_7F_2N$ (155,14)

Ber.:	61,93 % C	4,55 % H	24,49 % F	9,03 % N
Gef.:	61,77 % C	4,69 % H	24,15 % F	8,88 % N

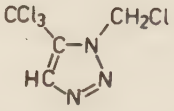
^{1}H-NMR : 5,85 (D; $^2J_{HCF}$ = 52 Hz; $^4J_{HCNCF}$ = 2 Hz; 2 H; $-CH_2-$)
7,57 (M; 3 H; H_3 - H_5)
8,01 (M; 2 H; H_2/H_6)

^{13}C-NMR (-): 88,04 ($-CH_2-$; $^1J_{CF}$ = 175,4 Hz; $^1J_{CH}$ = 164,2 Hz; $^3J_{CNCF}$ = 23,7 Hz)
127,97 (C_1; $^2J_{CCF}$ = 42,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,3 Hz)
128,27 (C_2/C_6; $^1J_{CH}$ = 163,4 Hz; $^3J_{CCCF}$ = 4,9 Hz)
128,72 (C_3/C_5; $^1J_{CH}$ = 162,7 Hz; $^4J_{CCCCF}$ = 1,3 Hz)
132,58 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,4 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,7 Hz)
148,07 (-CF=N-; $^1J_{CF}$ = 333,2 Hz; $^3J_{CNCF}$ = 26,9 Hz)

IR (BaF_2-Fenster): 3415, 3060 und 3035 (ν_{CH} ; Aromat), 2940 und 2890 (ν_{CH}; Aliphat), 1720 ($\nu_{C=N}$), 1608, 1495, 1452, 1397, 1344, 1309, 1275, 1140, 1085, 1055, 1042 (ν_{CF}), 999, 925, 895, 866

MS (m/e) : 155 (M^+; 49,2 %), 154 (78,5 %), 136 (15,4 %), 135 (4,2 %), 134 (10,8 %), 127 (11,8 %), 109 (24,6 %), 108 (19,5 %), 107 (19,2 %), 104 (49,2 %), 103 (100 %), 96 (26 %), 77 (27,7 %), 76 (53,8 %), 51 (26,2 %), 50 (29,2 %), 43 (40 %)

1-Chlormethyl-5-trichlormethyl-1,2,3-triazol (61)



61

A. Eine Lösung von 9,15 g (40 mmol) N-Chlormethyl-trichloracetimidoylchlorid (11) in 100 ml Ether wird unter Rühren bei -10 bis -5° C in kleinen Anteilen mit 120 ml einer etherischen Diazomethanlösung [75] (120 mmol) versetzt. Im Verlauf von 12 - 15 Stunden ist langsame Gasentwicklung und Entfärbung des Reaktionsansatzes zu beobachten. Die etherische Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbliebene, flüssige Rückstand wird einer Ölpumpendestillation unterworfen. Die farblose, viskose Flüssigkeit erstarrt zu gelblichweißen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Kristallen. Beständig gegenüber Wasser.

Ausbeute: 8,5 g (90 % d.Th.)

Schmp. : 31 - 32° C

Sdp. : 65° C / 0,01 Torr

B. Mit Hilfe eines Stickstoffstroms werden im Verlauf von ca. einer Stunde etwa 120 mmol gasförmiges Diazomethan [75] in eine Lösung von 9,15 g (40 mmol) 11 in 40 ml Acetonitril einge-

leitet; die Temperatur des Ansatzes wird bei -15 bis -10° C gehalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter A. beschrieben.

Ausbeute: 8,9 g (95 % d.Th.)

Analyse : $C_4H_3Cl_4N_3$ (234,95)

Ber.:	20,46 % C	1,28 % H	60,36 % Cl	17,88 % N
Gef.:	20,51 % C	1,19 % H	59,69 % Cl	17,27 % N

^{1}H-NMR: a) $CDCl_3$: (6, 37 (S; 2 H; $-CH_2-$)
7,97 (S; 1 H; Triazol)

b) CF_3COOH: 6,53 (S; 2 H; $-CH_2-$)
8,45 (S; 1 H; Triazolium-Kation)

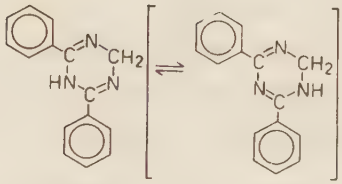
^{13}C-NMR : 53,55 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 169,7 Hz)
83,81 (CCl_3-)
133,72 (C_4; $^1J_{CH}$ = 201,4 Hz)
139,42 (C_5; $^2J_{CCH}$ = 12,8 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 2,1 Hz)

UV (n-Heptan): 227,2 nm ($\lg \varepsilon$ = 3,84)

IR (KBr-Tabl.): 3145 (ν_{CH}; Triazol), 3055 und 2995 (ν_{CH}; $-CH_2-$), 1720, 1528, 1442, 1422, 1307, 1227, 1203, 1117, 1017, 1092, 977, 835, 810, 762, 735

MS (m/e) : 233 (M^+; 1,7 %), 205 (8,9 %), 198 (15,6 %), 170 (6,7 %), 143 (12,2 %), 117 (7,8 %), 116 (73,4 %), 88 (39 %), 83 (18,9 %), 58 (20 %), 52 (47,8 %), 49 (100 %)

1,4-Dihydro-2,6-diphenyl-1,3,5-triazin (70)



70

In eine Vorlage von 250 ml THF läßt man während 4 Stunden unter Eiskühlung 9,4 g (50 mmol) N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) sowie 18,0 g (150 mmol) Benzamidin (69), jeweils in 100 ml THF gelöst, eintropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz noch 12 h weitergerührt. Die THF-Lösung trennt man vom ausgefallenen Benzamidiniumchlorid (15,2 g entsprechend 97 % d.Th.) ab und dampft ein. Der eingeengte Rohansatz liefert ein gelbes, lockeres Pulver, das aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wird.
Gelbe Kristalle; löslich in THF, Chloroform, wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether.

Ausbeute: 11,15 g (95 % d.Th.)
Schmp. : 141 °C (CCl_4)
Analyse : $C_{15}H_{13}N_3$ (235,27)

Ber.: 76,57 % C 5,57 % H 17,86 % N

Gef.: 76,37 % C 5,53 % H 17,78 % N

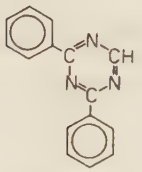
^{1}H-NMR : 5,19 (S; 2 H; $-CH_2-$)
6,73 (H; 1 H; NH)
7,45 (M; 6 H; $H_{3'} - H_{5'}$)
7,90 (M; 4 H; $H_{2'} - H_{6'}$)

^{13}C-NMR : 60,92 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 152,5 Hz)
126,75 ($C_{2'}/C_{6'}$; $^1J_{CH}$ = 162,3 Hz)
128,40 ($C_{3'}/C_{5'}$)
131,07 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 161,0 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,5 Hz)
134,14 ($C_{1'}$; $^3J_{CCCH}$ = 6,5 Hz)
157,42 (C_2/C_6)

IR (KBr-Tbl.): 3300 - 2700 (ν_{NH}), 3050 (ν_{CH}), 2800, 1607, 1574, 1503, 1484, 1442, 1342, 1265, 1245, 1176, 1087, 1062, 1032, 929, 708, 682

MS (m/e) : 235 (M^+; 25,5 %), 234 (72 %), 130 (13 %), 104 (100 %), 103 (72 %)

2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (71)



71

Eine Lösung von 470 mg (2 mmol) 1,4-Dihydro-2,6-diphenyl-1,3,5-triazin (70) in 20 ml Dichlormethan wird mit 10 ml einer fünfprozentigen Kaliumpermanganatlösung etwa 10 Minuten lang geschüttelt. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingeengt und liefert 395 mg von reinem 71. Farblose, feine Kristalle; löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{11}N_3$ (233,26)

Ausbeute: 395 mg (85 % d.Th.)

Schmp. : 74 - 75 °C (Lit.[78]: 75 °C)

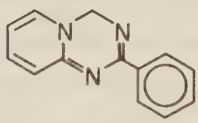
^{1}H-NMR : 7,52 (M; 6 H; $H_{3'}$ - $H_{5'}$)
8,62 (M; 4 H; $H_{2'}/H_{6'}$)
9,20 (S; 1 H; Triazin-H_6)

^{13}C-NMR : 128,63
128,81 ($C_{3'}/C_{5'}$ und $C_{2'}/C_{6'}$)
132,65 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 160,4 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,7 Hz)
135,48 ($C_{1'}$)
166,60 (Triazin C_6; $^1J_{CH}$ = 204,1 Hz)
171,16 (Triazin C_2/C_4)

IR (KBr-Tbl.): 3085 und 3075 (ν_{CH}; Aromat), 2940, 2865, 1604, 1585, 1545, 1513, 1446, 1413, 1394, 1315, 1121, 1071, 1022, 1000, 992, 835, 824, 747, 739, 680, 642, 635

MS (m/e) : 233 (M^+; 57,8 %), 130 (25,3 %), 103 (100 %)

3-Phenyl-1H-2,4,8a-triazanaphthalin (73)



73

2,35 g (25 mmol) 2-Aminopyridin (72) und 4,7 g (25 mmol) N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) werden in Gegenwart von 6,5 g (50 mmol) Hünigscher Base 5 Minuten lang auf 120 °C erhitzt. Die rote Schmelze wird in einen Scheidetrichter mit je 100 ml Wasser und Diethylether überführt. Die wäßrige Phase extrahiert man insgesamt dreimal mit je 100 ml Ether, diese Fraktionen werden verworfen. Durch Zugabe von Natriumcarbonat wird der wäßrige Auszug auf einen pH von 9 gebracht und mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Die eingeengten organischen Extrakte liefern ein braunes Öl, das sich auf einer Kieselgelsäule mit Hilfe von Methanol als mobile Phase chromatographisch reinigen läßt.

Bräunlichgelbes Öl; in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit reingelber Farbe löslich; bei Raumtemperatur Zersetzung zu braunem Öl.

Ausbeute: 1,8 g (34 % d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{11}N_3$ (209,255)

Ber.: 74,61 % C 5,30 % H 20,08 % N

Gef.: 74,64 % C 5,46 % H 20,30 % N

^{1}H-NMR: 5,70 (S; 2 H; $-CH_2-$)

6,33 bis 7,05 (M; 3 H; Dihydropyridinprotonen)

7,23 bis 7,57 (M; 4 H; Dihydropyridinproton und $H_{3'}$-$H_{5'}$)

8,16 (M; 2 H; $H_{2'}/H_{6'}$)

^{13}C-NMR: 67,06 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 154,8 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 3,6 Hz)

112,40 (C_5 bzw. C_7; $^1J_{CH}$ = 171,4 Hz)

121,83 (C_5 bzw. C_7; $^1J_{CH}$ = 170,9 Hz)

127,57
127,82 ($C_{2'}/C_{6'}$ und $C_{3'}/C_{5'}$; Phenylring)

129,94 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 160,0 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,6 Hz)

133,38 (C_8; $^1J_{CH}$ = 180,7 Hz)

137,35 ($C_{1'}$; Phenylring)

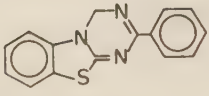
138,74 (C_6; $^1J_{CH}$ = 164,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,5 Hz)

155,35 (C_{4a})

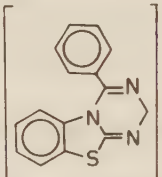
162,66 (C_3)

IR (KBr-Tbl.): 3080 und 3035 und 2935 und 2860 (ν_{CH}),
1647, 1605, 1578, 1512, 1458, 1410,
1323, 1293, 1176, 1135, 1118, 1071,
1026, 918, 870, 762, 705

3-Phenyl-1H-benzothiazolo[3,2-a]-s-triazin (75)
bzw. 1-Phenyl-3H-benzothiazolo[3,2-a]-s-triazin (75a)



75



75a

4,5 g (30 mmol) 2-Aminobenzothiazol (74) werden mit 5,65 g (30 mmol) N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) 30 Minuten lang unter Feuchtigkeitsausschluß auf 135 °C erhitzt. Die hornartige gelbbraune Schmelze wird nach ihrem Erkalten in einen Scheidetrichter mit je 100 ml Wasser und Dichlormethan übergeführt.

Die saure wäßrige Phase wird insgesamt dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt; diese organischen Fraktionen werden verworfen. Durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat wird die wäßrige Phase auf einen pH von 5 gebracht und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die eingeengten organi-

schen Auszüge liefern ein gelbes Pulver, aus dem sich durch Umkristallisieren mit Methanol farblose Nadeln gewinnen lassen. Farblose Nadeln, die sich unter Lichteinwirkung dunkel verfärben; wenig löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in unpolaren.

Ausbeute: 1,8 g (23 % d.Th.)

Schmp. : 197 °C (Methanol)

Analyse : $C_{15}H_{11}N_3S$ (265,33)

Ber.:	67,90 % C	4,18 % H	15,83 % N	12,08 % S
Gef.:	67,95 % C	4,19 % H	16,06 % N	12,00 % S

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): 5,92 (S; 2 H; $-CH_2-$)
6,85 - 7,7 (M; 7 H; Benzothiazolprotonen und $H_{3'}$ bis $H_{5'}$)
8,20 (M; 2 H; $H_{2'}/H_{6'}$)

^{13}C-NMR
(CD_2Cl_2) : 62,72 (C_1; $-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 156,2 Hz)
110,20 (C_9; $^1J_{CH}$ = 164,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
122,41 (C_7 oder C_6; $^1J_{CH}$ = 165,0 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
122,76 (C_{5a})
124,01 (C_7 oder C_6; $^1J_{CH}$ = 164,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
127,24 (C_8; $^1J_{CH}$ = 164,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
128,06
128,22 ($C_{2'}/C_{6'}$ und $C_{3'}/C_{5'}$)
130,59 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 160,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,8 Hz)
137,18 (C_{9a})

137,96 ($C_{1'}$)
157,34 (C_3)
169,07 (C_{4a})

IR (KBr-Tbl.): 3040 (ν_{CH}; Aromat), 2918 und 2870 und 2842 (ν_{CH}; Aliphat), 1615 ($\nu_{C=N}$), 1530, 1477, 1381, 1346, 1380, 1278, 1232, 1158, 1150, 1110, 965, 833, 827, 792, 753, 717, 685

MS (m/e): 265 (M^+; 28 %), 162 (2,5 %), 103 (17,0 %), 43 (100 %)

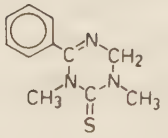
Cyclisierung von N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) mit N,N'-Dimethylthioharnstoff (80)

10,4 g (100 mmol) N,N'-Dimethylthioharnstoff (80) und 18,8 g (100 mmol) N-Chlormethyl-benzimidoylchlorid (47a) werden bei Raumtemperatur zusammen mit 25,8 g (200 mmol) Hünigscher Base in 150 ml THF 60 h lang gerührt. Der Ansatz wird vom Hydrochlorid der Hünigschen Base abgetrennt und eingeengt; man erhält 17,5 g eines dunkelroten Öls. 2,5 g davon werden auf insgesamt zwölf 2mm-Kieselgelplatten (Merck Art. 5717) chromatographisch aufgetrennt (Fließmittel: Dichlormethan/Methanol, 100:10). Nach Ausschaben der vier Fraktionen h RF = 73, 68, 53 und 41 erhält man durch Extraktion mit Dichlormethan/Methanol 84, 81, 83 und 82.

Die erhaltenen vier Substanzen liefern nach dem Umlösen aus Pentan drei Festsubstanzen, die bei tiefen Temperaturen aus wenig Diethylether umkristallisiert werden. 83 stellt ein

gelbes Öl dar. Die vier gereinigten Fraktionen zeigen auf 0,25 mm-Kieselgelplatten als h RF-Werte: 84: 90, 81: 83, 83: 75 und 82: 50.

1,3-Dimethyl-6-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-s-triazin-2-thion (81)



81

Gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 80 mg (3 % d.Th.)

Schmp. : 93 °C (Diethylether)

Analyse : $C_{11}H_{13}N_3S$ (219,31)

Ber.:	60,24 % C	5,97 % H	19,16 % N	14,62 % S
Gef.:	60,58 % C	5,96 % H	18,95 % N	14,43 % S

^{1}H-NMR : 3,36 (2 S; 6 H; 2 CH_3-)
3,40
4,86 (S; 2 H; -CH_2-)
7,48 (S; 5 H; Aromat)

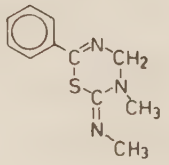
^{13}C-NMR: 39,55 (CH_3-)
39,92 (CH_3-)
64,83 (-CH_2-)

128,33
128,62 ($C_{2'}/C_{6'}$ und $C_{3'}/C_{5'}$)
130,56 ($C_{4'}$)
133,40 ($C_{1'}$)
156,66 (C_6)
181,20 (C=S)

IR (KBr-Tbl.): 3070 und 3045 (ν_{CH}; Aromat), 2915 und 2800 (ν_{CH}; Aliphat), 1639, 1511 ($\nu_{C=S}$; Thioharnstoff), 1465, 1442, 1395, 1361, 1300, 1265, 1124, 1082, 1065, 934, 806, 781, 707, 687

MS (m/e): 219 (M^+; 18 %), 116 (52 %), 103 (20 %), 44 (100 %), 43 (100 %)

3-Methyl-2-methylimino-6-phenyl-2,4H-1,3,5-thiadiazin (82)



82

Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 800 mg (26 % d.Th.)

Schmp. : 51 - 52 °C (Diethylether)

Analyse: $C_{11}H_{13}N_3S$ (219,31)

Ber.:	60,24 % C	5,97 % H	19,16 % N	14,62 % S
Gef.:	60,45 % C	5,95 % H	18,98 % N	14,81 % S

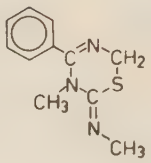
^{1}H-NMR: 3,07 / 3,17 (2 S; 6 H; 2 CH_3-)
4,90 (S; 2 H; $-CH_2-$)
7,48 (M; 3 H; H_3, - H_5,)
7,95 (M; 2 H; H_2,/H_6,)

^{13}C-NMR: 36,16 (=N-CH_3; $^1J_{CH}$ = 134,8 Hz)
36,76 (>N-CH_3; $^1J_{CH}$ = 138,5 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 2,0 Hz)
68,77 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 150,4 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 3,8 Hz)
126,80 (C_2,/C_6,; $^1J_{CH}$ = 162,0 Hz)
128,26 (C_3,/C_5,; $^1J_{CH}$ = 162,2 Hz)
131,31 (C_4,; $^1J_{CH}$ = 161,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,5 Hz)
136,03 (C_1,)
148,38 (C_2)
161,51 (C_6)

IR (KBr-Tbl.): 3045 (ν_{CH}; Aromat), 2940 und 2910 und 2838 (ν_{CH}; Aliphat), 1637 ($\nu_{C=N}$), 1608, 1576, 1443, 1396, 1387, 1211, 1175, 1037, 1028, 1018, 999, 917, 760, 686

MS (m/e): 219 (M^+; 4,3 %), 121 (25,8 %), 103 (100 %)

3-Methyl-2-methylimino-4-phenyl-2,6H-1,3,5-thiadiazin (83)



83

Gelblichgefärbte, viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 650 mg (21 % d.Th.)

Analyse : $C_{11}H_{13}N_3S$ (219,31)

Ber.:	60,24 % C	5,97 % H	19,16 % N	14,62 % S
Gef.:	60,38 % C	5,89 % H	18,69 % N	14,59 % S

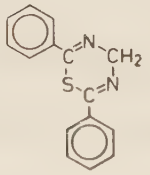
^{1}H-NMR: 3,15 (2 S; 6 H; 2 CH_3-)
3,21
4,65 (S; 2 H; $-CH_2-$)
7,45 (S; 5 H; Aromat)

^{13}C-NMR: 37,52 ($-CH_3$; $^1J_{CH}$ = 140,9 Hz)
38,58 ($-CH_3$; $^1J_{CH}$ = 135,0 Hz)
45,37 ($-CH_2$; $^1J_{CH}$ = 154,3 Hz)
128,01 ($C_{2'}/C_{6'}$ und $C_{3'}/C_{5'}$)
128,18
129,93 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 161,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 6,7 Hz)
135,46 ($C_{1'}$)
152,98 (C_2)
160,67 (C_4)

IR (Film): 3045 und 3015 (ν_{CH}; Aromat), 2940 und 2905 und 2840 (ν_{CH}; Aliphat), 1607 ($\nu_{C=N}$), 1466, 1442, 1396, 1342, 1278, 1183, 1081, 1067, 1043, 1029, 922, 775, 721, 703, 668

MS (m/e): 219 (M^+; 32 %), 118 (100 %)

2,6-Diphenyl-4H-1,3,5-thiadiazin (84)



84

Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 210 mg (12 % d.Th.)

Schmp.+): 80 °C (Diethylether)

Analyse : $C_{15}H_{12}N_2S$ (252,34)

Ber.:	71,40 % C	4,79 % H	11,10 % N	12,74 % S
Gef.:	71,40 % C	4,78 % H	10,97 % N	13,13 % S

^{1}H-NMR +): 5,58 (S; 2 H; $-CH_2-$)
7,48 (M; 6 H; $H_{3'}$-$H_{5'}$)
8,02 (M; 4 H; $H_{2'}$/$H_{6'}$)

+) Diese Daten stimmen mit denen von K. Hartke [113] überein, der 84 auf anderem Wege synthetisiert hatte.

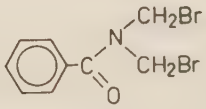
^{13}C-NMR : 70,96 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 153,8 Hz)
127,36 ($C_{2'}/C_{6'}$; $^1J_{CH}$ = 161,2 Hz)
128,62 ($C_{3'}/C_{5'}$; $^1J_{CH}$ = 161,3 Hz)
131,53 ($C_{4'}$; $^1J_{CH}$ = 161,1 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,5 Hz)
136,09 ($C_{1'}$)
159,62 (C_2/C_6)

IR+)(KBr-Tbl.): 3040 (ν_{CH}; Aromat), 2985 und 2915 (ν_{CH}; Aliphat), 1626 ($\nu_{C=N}$), 1575, 1485, 1443, 1346, 1198, 1176, 1075, 1052, 1018, 999, 984, 890, 768, 689, 661

MS (m/e): 252 (M^+; 5,5 %), 149 (88 %), 121 (99 %), 103 (100 %)

FI-MS (m/e): 251,9 (M^+)

N,N-Bis-brommethyl-benzamid (91a)



91a

10,7 g (50 mmol) N-Brommethyl-benzamid [106] (88a) werden in 100 ml Diethylether suspendiert und mit 21,5 g (50 mmol)

Phosphorpentabromid versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der eingeengte Rohansatz wird unter Verwendung eines Luftbades zügig destilliert.

Gelbgefärbtes,viskoses Öl; mischbar mit indifferenten Lösungsmitteln, hydrolyseempfindlich.

Ausbeute: 5,95 g (78 % d.Th.)

Sdp. : 85 - 90 °C / 0,01 Torr

Analyse: $C_9H_9Br_2NO$ (306,99)

Ber.:	35,21 % C	2,95 % H	4,56 % N	52,06 % Br
Gef.:	35,38 % C	3,12 % H	4,42 % N	51,07 % Br

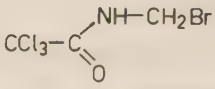
^{1}H-NMR: 5,44 (S; 4 H; 2 $-CH_2-$)
7,53 (M; 5 H; Aromat)

^{13}C-NMR: 46,06 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 169,1 Hz; verbreitertes Signal)
126,82 (C_2/C_6)
128,45 (C_3/C_5)
131,43 (C_4; $^1J_{CH}$ = 162,2 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,2 Hz)
131,89 (C_1)
169,67 (C=O)

IR (Film): 3055 und 2970 und 2918 (ν_{CH}), 1672 ($\nu_{C=O}$), 1599, 1443, 1420, 1322, 1302, 1238, 1220, 1148, 1093, 1074, 1074, 1027, 971, 900, 878, 791, 739, 720, 699

MS (m/e): 305 (M^+; 0 %), 226 (6 %), 105 (100 %)

N-Brommethyl-2,2,2-trichloracetamid (87)



87

19,2 g (100 mmol) N-Hydroxymethyl-2,2,2-trichloracetamid werden in 200 ml Diethylether suspendiert und unter Eiskühlung in kleinen Anteilen mit 43,0 g (100 mmol) Phosphorpentabromid versetzt. Den gelben Reaktionsansatz läßt man anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur rühren, engt ein und erhält als Rückstand ein gelbgefärbtes, viskoses Öl, das nach einiger Zeit durchkristallisiert.

Farblose Kristalle; leicht löslich in Chloroform.

Ausbeute: 19,6 g (77 % d.Th.)

Schmp.: 67 - 68 °C (Petrolether)

Analyse: $C_3H_3BrCl_3NO$ (255,33)

Ber.:	14,11 % C	1,18 % H	5,49 % N	72,95 % Hal
Gef.:	14,28 % C	1,25 % H	5,61 % N	+) % Hal

^{1}H-NMR: 5,30 (D; $^3J_{HCNH}$ = 7 Hz; 2 H; $-CH_2-$)

7,83 (H; 1 H; NH)

^{13}C-NMR: 38,63 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 171,3 Hz)

91,37 (CCl_3-)

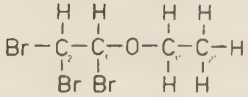
161,96 (C=O)

+) Trotz stimmender und reproduzierbarer CHN-Werte waren nach der Schöniger-Methode nur stark streuende Ergebnisse zu erhalten.

IR (KBr-Tbl.): 3390 (ν_{NH}), 3060 und 2918 (ν_{CH}), 1701 ($\nu_{C=O}$), 1512, 1423 (δ_{CH}), 1277, 1235, 1217, 1087, 993, 832, 823, 737, 672

MS (m/e): 253 (M^+; 0 %), 218 (0,4 %), 174 (12,1 %), 82 (100 %)

1,2,2-Tribrom-1-ethoxi-ethan (96)



96

148,25 g (2 mol) trockener Diethylether werden mit 64,6 g (150 mmol) Phosphorpentabromid bis zur annähernden Entfärbung des anfangs braunroten Ansatzes gekocht. Nach etwa 5 Stunden wird eingeengt. Die Destillation liefert eine farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 14,9 g (96 % d.Th.)

Sdp.: 44 °C / 0,03 Torr

Analyse: $C_4H_7Br_3O$ (310,88)

Ber.:	15,47 % C	2,27 % H	77,12 % Br
Gef.:	15,30 % C	2,34 % H	76,89 % Br

^{1}H-NMR: 1,33 (X_3-Teil eines MNX_3-Systems;3 H; CH_3-)

3,83 (MN-Teil eines MNX_3-Systems;2 H; $-CH_2-$)

5,81 (B-Teil eines AB-Systems;1 H; $^3J_{HCCH}$ = 2,7 Hz; -C-H)

6,06 (A-Teil eines AB-Systems;1 H; $^3J_{HCCH}$ = 2,9 Hz; -C-H)

^{13}C-NMR: 13,78 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 127,3 Hz; $^2J_{CCH}$ = 2,7 Hz)

44,49 ($CHBr_2$-; $^1J_{CH}$ = 181,2 Hz; $^2J_{CCH}$ = 3,2 Hz)

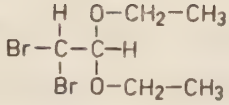
68,50 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 145,0 Hz)

92,06 (-CHBr-; $^1J_{CH}$ = 180,2 Hz; $^2J_{CCH}$ = 1,2 Hz; $^3J_{COCH}$ = 4,5 Hz)

IR (Film): 3005 und 2975 und 2925 und 2887 (ν_{CH}), 1471 und 1440 (δ_{CH}), 1405, 1372, 1330, 1294, 1236, 1210, 1157, 1115 und 1042 (ν_{COC}), 972, 892, 732, 703

MS (m/e): 308 (M^+; 0 %), 307 (0,1 %), 229 (22,0 %), 28 (100 %)

2,2-Dibromacetaldehyd-diethylacetal (101)



101

Unter Eiskühlung läßt man einer Lösung von 6,2 g (20 mmol) 1,1,2-Tribrom-1-ethoxi-ethan (96) in 30 ml Diethylether 0,92 g (20 mmol) Ethanol zutropfen. Eine halbe Stunde nach erfolgter Zugabe versetzt man mit 1,7 g Natriumhydrogencarbonat und läßt noch eine Stunde weiterrühren. Die gelbe etherische Lösung wird filtriert. Nach dem Einengen und Destillieren erhält man ein farbloses Öl [99].

Ausbeute: 4,5 g (80 % d.Th.)

Sdp. : 79 °C / 3 Torr (Lit.[99]: 96 - 96,5 °C / 10 Torr)

Analyse : $C_6H_{12}Br_2O_2$ (275,99)

Ber.:	26,10 % C	4,38 % H	57,91 % Br
Gef.:	16,08 % C	4,52 % H	58,19 % Br

^{1}H-NMR: 1,28 (T; 6 H; 2 $-CH_3$)

3,77 (Q; 4 H; 2 $-CH_2-$)

4,62 (D; $^3J_{HCCH}$ = 5 Hz; 1 H;- $CH(OR)_2$)

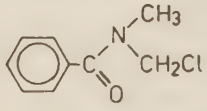
5,57 (D; $^3J_{HCCH}$ = 5 Hz; 1 H;- $CHBr_2$)

^{13}C-NMR: 14,86 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 126,4 Hz; $^2J_{CCH}$ = 2,8 Hz)
44,64 (-$CHBr_2$; $^1J_{CH}$ = 174,6 Hz; $^2J_{CCH}$ = 3,5 Hz)
63,97 (-CH_2-; $^1J_{CH}$ = 142,5 Hz)
103,24 (-$CH(OR)_2$; $^1J_{CH}$ = 166,0 Hz)

IR (Film) 2965 und 2918 und 2885 und 2870 (ν_{CH}), 1473 und 1439 (δ_{CH}), 1368, 1228, 1105 und 1060 (Acetal), 967, 890, 713

MS (m/e): 274 (M^+; 0 %), 273 (0,1 %), 171 (1,2 %), 103 (100 %)

N-Chlormethyl-N-methyl-benzamid (108)



108

7,65 g (50 mmol) N-Methyl-benzimidoylchlorid (46a) werden bei 75 °C in Gegenwart von 0,1 g wasserfreiem $ZnCl_2$ bis zur vollständigen Auflösung von 1,5 g (50 mmol) Paraformaldehyd erhitzt (Reaktionsdauer 30 Minuten). Die Luftbaddestillation liefert ein farbloses Öl. In Abwesenheit von $ZnCl_2$ ist die Auflösung des Paraformaldehyds erst nach fünf Stunden erreicht.

Ausbeute: 8,5 g (93 % d.Th.)

Sdp.+) : 80 - 85 °C / 0,01 Torr (Luftbad)

Analyse : $C_9H_{10}ClNO$ (183,64)

Ber.:	58,87 % C	5,49 % H	7,63 % N	19,31 % Cl
Gef.:	58,50 % C	5,42 % H	7,90 % N	19,29 % Cl

^{1}H-NMR: 3,13 (S; 3 H; $-CH_3$)
5,30 (S; 2 H; $-CH_2-$)
7,47 (S; 5 H; Aromat)

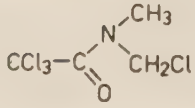
^{13}C-NMR: 32,94 (CH_3-)
61,39 ($-CH_2-$)
126,17 (C_2/C_6)
127,67 (C_3/C_5)
129,67 (C_4)
133,61 (C_1)
170,95 (C=O)

IR (Film): 3290, 3050 und 3018 und 2960 und 2915 (ν_{CH}),
1652, 1599, 1574, 1488, 1465, 1442, 1418,
1380, 1270, 1231, 1061, 1024, 957, 923,
904, 792, 742, 719, 700, 658, 624

MS (m/e): 183 (M^+; 2,8 %), 148 (23,4 %), 105 (100 %)

+) G. Driesen [112] beschreibt 108 als nicht destillierbares Öl.

N-Chlormethyl-N-methyl-trichloracetamid (109)



109

3,9 g (20 mmol) N-Methyl-trichloracetimidoylchlorid (45a) werden mit 0,60 g (20 mmol) Paraformaldehyd (120) in Gegenwart von 100 mg wasserfreiem Zinkchlorid zwei Stunden lang bei 80 °C bis zur Auflösung von 120 erhitzt. Die Ölpumpendestillation liefert eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,45 g (54 % d.Th.)

Sdp. : 48 °C / 0,01 Torr (Lit.[107]: 119 - 125 °C / 12 Torr!)

Analyse : $C_4H_5Cl_4NO$ (224,92)

Ber.:	21,36 % C	2,24 % H	6,23 % N	63,05 % Cl
Gef.:	21,31 % C	2,21 % H	6,28 % N	62,05 % Cl

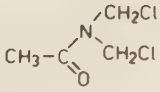
^{1}H-NMR: 3,40 (S; 3 H; CH_3-)
5,47 (S; 2 H; -CH_2-)

^{13}C-NMR: 37,03 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 141,6 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 3,7 Hz)
61,55 (-CH_2-; $^1J_{CH}$ = 168,5 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 3,7 Hz)
91,76 (CCl_3-)
160,17 (C=O)

IR (Film): 3050 und 2970 und 2940 (ν_{CH}), 1680 ($\nu_{C=O}$), 1510, 1467 und 1423 (δ_{CH}), 1375, 1300, 1251, 1198, 1109, 1002, 984, 921, 849, 814, 695, 662

MS (m/e): 223 (M^+; 0,8 %), 117 (26 %), 106 (90 %), 58 (100 %)

N,N-Bis-chlormethyl-acetamid (112)



112

15,7 g (200 mmol) Acetylchlorid werden mit 4,65 g (33 mmol) Hexamethylentetramin im Bombenrohr fünf Stunden lang auf 120 °C erhitzt. Die Ölpumpendestillation liefert eine viskose Flüssigkeit +) 108,109).

+) Die Substanz wird, allerdings ohne nähere Angaben, erwähnt von C.L. Coon u. J.M. Guimont, USNTIS, AD./A.Rep. 1974, Nr. 005654/9GA aus Gov. Rep. Announce Index (U.S) 1975, 75(8), 71 zitiert in C.A. 83, 118022a (1975). 112 zeigt in Analyse, Sdp., ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum Übereinstimmung mit einer Probe, die von Herrn J.P. Denis, Philipps-Universität Marburg (1978), auf anderem Wege dargestellt wurde.

Farbloses, stechend riechendes Öl, sehr hydrolyseempfindlich.

Ausbeute: 9,9 g (63 % d.Th.) +)

Sdp. : 51 °C /0,05 Torr

Analyse: $C_4H_7Cl_2NO$ (156,01)

Ber.:	30,80 % C	4,52 % H	8,98 % N	45,45 % Cl
Gef.:	30,79 % C	4,55 % H	8,72 % N	45,46 % Cl

^{1}H-NMR: 2,34 (S; 3 H; CH_3-)
5,39 (S; 4 H; 2 $-CH_2-$)

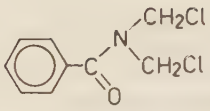
^{13}C-NMR: 20,79 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 129,42 Hz)
54,85 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 168,7 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 4,8 Hz)
58,46 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 167,7 Hz; $^3J_{CNCH}$ = 4,6 Hz)
169,97 (C=O)

IR (Film): 3355, 3045 und 2975 und 2925 (ν_{CH}), 1684 ($\nu_{C=O}$), 1468 und 1428 (δ_{CH}), 1388, 1359, 1315, 1295, 1275, 1211, 1173, 1075, 1034, 1020, 984, 928, 702, 665

MS (m/e): 155 (M^+; 8,5 %), 120 (18,7 %), 43 (100 %)

+) Bei der Berechnung, auch die der analogen Umsetzungen, wurde folgende Stöchiometrie angenommen:

N,N-Bis-chlormethyl-benzamid (91b)



91b

14,0 g Benzoylchlorid (100 mmol) werden in 100 ml Xylol zusammen mit 2,34 g (16,6 mmol) Hexamethylentetramin sieben Stunden lang auf 135 °C erhitzt. 91b geht als viskose Flüssigkeit über, die zu farblosen Kristallen durchkristallisiert.

Ausbeute: 4,2 g (39 % d.Th.)

Sdp. : 79 °C / 0,01 Torr (Lit. +): 95 - 110 °C / 0,01 Torr)

Schmp. : 70 °C (Ether/Petrolether) (Lit. +): 69 °C)

Analyse : $C_9H_9Cl_2NO$ (218,08)

Ber.:	49,57 % C	4,16 % H	6,42 % N	32,51 % Cl
Gef.:	49,56 % C	4,09 % H	6,30 % N	32,51 % Cl

^{1}H-NMR: a) ($CDCl_3$) +) 5,40 (S; 4 H; 2 $-CH_2-$)
7,53 (M; 5 H; Aromat)

b) (d_6-Aceton) 5,53 (S; 4 H; 2 $-CH_2-$)
7,58 (M; 5 H; Aromat)

+) Diese Daten stimmen mit denen von G. Rumbaur [15] überein; bei 91b handelt es sich aber eindeutig nicht um einen Imidoester, sondern um ein Säureamid.

c) (d_6-Aceton; -50 °C) 5,56 (S; 2 H; $-CH_2-$)

5,68 (S; 2 H; $-CH_2-$)

7,67 (M; 5 H; Aromat)

Koaleszenztemperatur: -39 °C

110) Aktivierungsenergie $G^{\neq}$ = 12,3 Kcal/mol

^{13}C-NMR:

a) $CDCl_3$, 20 °C: 56,50 ($-CH_2-$; $^1J_{CH}$ = 170 Hz; verbreitertes Signal)

126,96 (C_2/C_6)

128,35 (C_3/C_5)

131,26 (C_4; $^1J_{CH}$ = 161,9 Hz; $^3J_{CCCH}$ = 7,0 Hz)

132,08 (C_1; $^3J_{CCCH}$ = 6,9 Hz)

170,14 (C=O)

b) d_6-Aceton, 20 °C:

58,49

127,75

129,26

131,94

133,75

170,97

c) d_6-Aceton, -48 °C:

56,36 ($-CH_2-$)

60,79 ($-CH_2-$)

127,69

129,05

131,99

133,07
170,84

IR (KBr-Tbl.): 3355, 3062 und 3010 und 2995 (ν_{CH}; Aromat und Aliphat), 1687 ($\nu_{C=O}$), 1462, 1453, 1442, 1399, 1324, 1307, 1284, 1242, 1181, 1128, 997, 937, 928, 792, 750, 727, 700, 664, 634

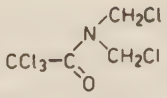
MS (m/e): 217 (M^+; 0,7 %), 182 (5,2 %), 105 (100 %)

Spaltung von Hexamethylentetramin mit Hilfe von Trichloracetylchlorid

18,2 g (100 mmol) Trichloracetylchlorid und 2,33 g (16,6 mmol) Hexamethylentetramin werden bei 120 °C fünf Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht.

Die Ölpumpendestillation liefert als Hauptfraktion eine bei 68 - 70 °C / 0,01 Torr siedende Flüssigkeit: 116 (25 % d.Th.). Weiterhin werden erhalten Sdp. 48 °C / 0,01 Torr: 109 (12 % d.Th.). Im Nachlauf der Hauptfraktion kristallisiert Tris-chlormethylamin (15) aus (5 % d.Th.). Der Sumpf der Destillation liefert die Diaminomethanverbindung 117 (28 % d.Th.).

N,N-Bis-chlormethyl-trichloracetamid (116)



116

18,2 g (100 mmol) Trichloracetylchlorid und 2,33 g (16,6 mmol) Hexamethylentetramin werden bei 120 °C fünf Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Ölpumpendestillation liefert als Hauptfraktion eine bei 68 - 70 °C siedende, farblose, viskose Flüssigkeit, die mit indifferenten, organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Die Substanz stimmt in Analyse, Sdp., ^{1}H-NMR- sowie IR-Spektrum mit einer Probe überein, die von Herrn J.P. Denis [109] auf anderem Wege dargestellt wurde.

Ausbeute: 3,3 g (25 % d.Th.)

Sdp. : 68 - 70 °C / 0,01 Torr

Analyse : $C_4H_4Cl_5NO$ (259,36)

Ber.:	18,52 % C	1,55 % H	68,35 % Cl	5,40 % N
Gef.:	18,82 % C	1,44 % H	67,97 % Cl	5,49 % N

^{1}H-NMR: 5,60 (S; $-CH_2-$)

^{13}C-NMR: 56,75 ($-CH_2-$; $^{1}J_{CH}$ = 169,3 Hz; $^{3}J_{CNCH}$ = 4,7 Hz)

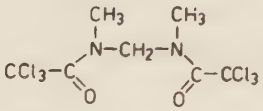
90,54 (CCl_3-)

158,79 (C=O; $^{3}J_{CNCH}$ = 3,8 Hz)

IR (Film): 3075 und 3050 und 2985 (ν_{CH}), 1705 ($\nu_{C=O}$), 1463 und 1437 (δ_{CH}), 1385, 1300, 1270, 1241, 1191, 1165, 1040, 928, 858, 817, 727, 660

MS (m/e): 256 (M^+-1; 0,7 %), 222 (20 %), 140 (82 %), 117 (38 %), 56, 49 und 42 (100 %)

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-trichloracetyl-diaminomethan (117)



117

Der bei der Ölpumpendestillation von 116 bei 100 °C Badtemperatur nicht übergegangene Rückstand wird mit Chloroform extrahiert. Der eingeengte Auszug liefert beim Umkristallisieren aus Diethylether feine, farblose Nadeln.

Ausbeute: 1,05 g (28 % d.Th.)

Schmp. : 133 °C

Analyse : $C_7H_8Cl_6N_2O_2$ (364,89)

Ber.:	23,04 % C	2,21 % H	7,68 % N	58,30 % Cl
Gef.:	23,22 % C	2,17 % H	7,57 % N	58,34 % Cl

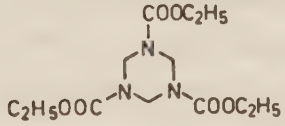
^{1}H-NMR: 3,39 (S; 6 H; 2 CH_3-)
5,35 (S; 2 H; $-CH_2-$)

^{13}C-NMR: 37,08 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 140,3 Hz)
64,75 (-CH_2-; $^1J_{CH}$ = 155,5 Hz)
92,57 (CCl_3-)
161,88 (C=O)

IR (KBr-Tbl.): 3022, 2944 und 2920 (ν_{CH}), 1667 ($\nu_{C=O}$), 1464 (δ_{CH}), 1369, 1287, 1210, 1143, 1010, 937, 847, 820, 813, 806, 677, 669, 641

MS (m/e): 362 (M^+; 0 %), 327 (M^+- 35; 1,6 %), 188 (43 %), 117 (23 %), 42 (100 %)

1,3,5-Tris-ethoxicarbonyl-hexahydro-1,3,5-triazin (119)



119

10,85 g (100 mmol) Chlorameisensäureethylester (118) werden mit 2,33 g (16,6 mmol) Hexamethylentetramin drei Stunden lang ohne Lösungsmittel gekocht. Durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums werden bei 150 °C Badtemperatur flüchtige Bestandteile entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit Diethylether extrahiert.

Umkristallisieren aus Ethanol liefert farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,9 g (38 % d.Th.)

Schmp. : 102 °C (Lit. [111]: 102 - 103 °C)

Analyse : $C_{12}H_{21}N_3O_6$ (303,32)

Ber.:	47,52 % C	6,98 % H	13,85 % N
Gef.:	47,64 % C	7,07 % H	13,78 % N

^{1}H-NMR: 1,27 (T; 9 H; 3 CH_3-)
4,18 (Q; 6 H; 3 -CH_2-)
5,07 (S; 6 H; 3 -CH_2-)

^{13}C-NMR: 14,37 (CH_3-; $^1J_{CH}$ = 127,0 Hz)
56,53 (Ring -CH_2-; $^1J_{CH}$ = 154,4 Hz)
62,08 (-O-CH_2-; $^1J_{CH}$ = 147,7 Hz; $^2J_{CCH}$ = 3,7 Hz)
153,79 (C=O)

IR (KBr-Tbl.): 2990 und 2950 und 2910 (ν_{CH}), 1703 ($\nu_{C=O}$), 1465 und 1418 (δ_{CH}), 1386, 1378, 1352, 1257, 1218, 1187, 1100, 1049, 1020, 973, 902, 887, 852, 778, 767, 643

MS (m/e): 303 (M^+; 0,5 %), 274 (5 %), 42 (100 %)

Literaturverzeichnis

1) C. Gerhardt, Justus Liebigs Ann. Chem. 108, 214 (1858)

2) A. Cahours, C.R. Acad. Sci. 25, 724 (1847)

3) R. Fittig, Justus Liebigs Ann. Chem. 106, 277 (1858)

4) O. Wallach, Ber. Deut. Chem. Ges. 9, 1212 (1876)
Justus Liebigs Ann. Chem. 184, 1 (1877);
ibid. 214, 193, 226 (1882)

O. Wallach u. H. Hoffmann, ibid. 184, 75 (1877)

O. Wallach u. H. Kamensky, ibid. 214, 234 (1882)

5) J. v. Braun, Angew. Chem. 47, 611 (1934)

J. v. Braun u. W. Rudolph, Ber. Deut. Chem. Ges. 74, 264 (1941)

J. v. Braun u. W. Pinkernelle, ibid. 67, 1218 (1934)

6) I. Ugi, F. Beck u. U. Fetzer, Chem. Ber. 95, 126 (1962)

7) A.F. Hegarty, J.D. Cronin u. F.L. Scott,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2: 1975, 428

8) Z. Rappoport u. R. Ta-Shma, Tetrahedron Lett. 41,
3813 (1971)

9) A. Kivinen, "Mechanisms of Substitution at the COX Group",
S. 177 in "The Chemistry of the Acyl Halides",
Hrsg. S. Patai, Interscience Publ. London 1972

10) C.L. Stevens u. J.C. French, J. Am. Chem. Soc. 76,
4398 (1954)

11) R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm u. H. Wagenhofer,
Angew. Chem. 74, 31 (1962)

12)a) Farbwerke Hoechst AG. Frankfurt/M. DBP-Nr.: 2064736
(31.12.1970); Erfinder H. Böhme u. K.H. Ahrens

b) H. Böhme u. K.H. Ahrens, Arch. Pharm. Weinheim,
Ger. 307, 828 (1974)

c) K.H. Ahrens, Dissertation Marburg/Lahn, 1970

13) A. Einhorn, E. Bischkopff u. B. Szelinski,
Justus Liebigs Ann. Chem. 343, 223 (1905)

A. Einhorn u. Th. Mauermayer, ibid. 343, 305 (1905)

14) H. Böhme u. F. Eiden, Arch. Pharm. Weinheim, Ger. 289, 677 (1956)

15) G. Rumbaur, Dissertation 1975, Marburg/L. a) S. 8 b) A.D. Sinitsa u. S.V. Bonadyk, Zh. Org. Khim. 14, 1559 (1978), zit. in Chem. Informationsdienst 9 (43), 74 (1978)

16) R. Bonnett, "Imidoyl Halides", S. 597 in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Hrsg. S. Patai, Interscience Publ. London 1970

17) T. Moeller u. A.H. Westlake, J. Inorgan. Nucl. Chem. 29, 957 (1967)

18) E. Fluck, "Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie", Bd. V, S. 170 in "Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen", Hrsg. M. Becke-Goehring, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963

19) G. Mavel, Annu. Rep. on NMR Spectrosc. 5B (1973) a) S. 1 ff b) S. 45 c) S. 72

20) A.C. Chapman, W.S. Holmes, N.L. Paddock u. H.T. Searle, J. Chem. Soc. 1961, 1825

21) H. Hess u. D. Forst, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 240 (1966)

22) S. Trippett, J. Chem. Soc. 1962, 4731

23) E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 64 (1963)

24) J. Goubeau u. P. Haasemann, Diplomarbeit P. Haasemann, TH Stuttgart 1959

25) M. Becke-Goehring u. L. Leichner, Angew. Chem. 76, 686 (1964)

26) I.N. Zhmurova u. A.P. Martynyuk, Khim. Org. Soedin. Fosfora, Akad. Nauk SSSR; Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 191 zitiert in C.A. 69, 2442 u (1968)

27) L.J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 2. Aufl., Dr. D. Steinkopff Verlag Darmstadt 1966
a) S. 235 b) S. 249 c) S. 267

28) L.M. Jackman u. S. Sternhell, " Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", 2. Aufl., Pergamon Press Ltd. Oxford 1969
a) S. 361 b) S. 163 c) S. 166

29) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar u. W.R. Jackson, J. Am. Chem. Soc. 90, 4185 (1968)

A.M. Cowley, M.J.S. Dewar, W.R. Jackson u. W.B. Jennings, ibid. 92, 1085 (1970)

30) W.P. Norris u. H.B. Jonassen, J. Org. Chem. 27, 1449 (1962)

31) H. Ulrich, E. Kober, H. Schroeder, R. Rätz u. C. Grundmann, J. Org. Chem. 27, 2585 (1962)

32) A.V. Kirsanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 646 (1954), zitiert in C.A. 49, 13161 (1955)

33) E. Fluck u. P. Meiser, Angew. Chem. 83, 721 (1971)

E. Fluck u. P. Meiser, Chem. Ber. 106, 69 (1972)

34) J.F. Walker, Formaldehyde, S. 235 ff u. S. 515 ff, 3. Auflage, Reinhold Publish. Corp. New York 1964

35) H. Böhme, E. Mundlos u. O.-E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2003 (1957)

H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960)

H. Böhme, L. Koch u. E. Köhler, ibid. 95, 1849 (1964)

36) J. Goerdeler, F. M. Panshiri u. W. Vollrath, Chem. Ber. 108, 3071 (1975)

37) R.F. Merrit u. F.A. Johnson, J. Org. Chem. 32, 416 (1967)

38) J. Leroy, F. Dudragne, J.C. Adenis u. C. Michaud, Tetrahedron Lett. 29, 2771 (1973)

39) J.R. Norell, J. Org. Chem. 35, 1619 (1970)

40) R.A. Mitsch u. P.H. Ogden, J. Org. Chem. 31, 3833 (1966)

41) C.L. Liotta u. H.P. Harris, J. Am. Chem. Soc. 96, 2250 (1974)

42) C.J. Pedersen u. H.K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972)

43) H. Weiler-Feilchenfeld, "Detection, determination and characterization", S. 69 in "The Chemistry of Acyl Halides" Hrsg. S. Patai, Interscience Publishers London, New York 1972

44) R.E. Karagise, J. Am. Chem. Soc. 77, 1377 (1955)

45) J.T. Clerc, E. Pretsch u. S. Sternhell, ^{13}C Kernresonanzspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1973
a) S. 56 b) S. 101 c) S. 90 d) S. 117 f) S. 118

46) J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Akad. Press, New York u. London 1972
a) S. 128 b) S. 302 c) S. 196 d) S. 6 ff
e) S. 358

47) N. Muller u. D.T. Carr, J. Phys. Chem. 39, 844 (1963)

48) Z. Brügel, Z. Elektrochem. 66, 159 (1962)

49) M. Hilp, Dissertation Marburg/L. 1969

50) N. Muller u. D.T. Carr, J. Phys. Chem. 67, 112 (1963)

51) F.J. Weigert u. J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 93, 2361 (1971)

52) L.F. Johnson u. W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra J. Wiley Verlag New York, London 1972

53) K.N. Scott, J. Am. Chem. Soc. 94, 8564 (1972)

54) H. Günther, H. Schmickler u. G. Jikeli, J. Magn. Reson. 11, 344 (1973)

55) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen", Band X/4 "Stickstoffverbindungen I" in "Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)" Hrsg. E. Müller, G. Thieme Verlag Stuttgart 1968; a) S. 712 b) S. 736 c) S. 487

56)a) H. Böhme, E. Mundlos, W. Lehners u. O.-E. Herboth, Angew. Chem. 90, 2008 (1957)

b) G. Opitz u. A. Griesinger, Justus Liebigs Ann. Chem. 665, 101 (1963)

57) N.J. Leonard u. K. Jann, J. Am. Chem. Soc. 82, 6418 (1960)

58) P.K. Kadaba, Tetrahedron 22, 2453 (1966)

59) P.K. Kadaba u. J.O. Edwards, J. Org. Chem. 26, 2331 (1961)

60) A.L. Logothetis, J. Org. Chem. 29, 3049 (1964)

61) E. Müller, H. Kessler u. B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 151 (1967)

62) H. Hoberg, Justus Liebigs Ann. Chem. 707, 147 (1967)

63) F. Klages u. W. Grill, Justus Liebigs Ann. Chem. 594, 21 (1955)

64) G.B. Barlin u. T.J. Batterham, J. Chem. Soc. B: 1967, 516

65) T.L. Gilchrist u. G.E. Gymer, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 33 (1974)

66) C.N.R. Rao u. R. Venkataraghavan, Can. J. Chem. 42, 43 (1964)

67) L.W. Hartzel u. F.R. Benson, J. Am. Chem. Soc. 76, 667 (1954)

68) G.L' abbé u. A. Hassner, J. Heterocycl. Chem. 7, 361 (1970)

69) N.E. Alexandrou u. E.D. Micromastoras, Tetrahedron Lett. 1968, 231

70) F. Compernolle u. M. Dekeirel, Org. Mass Spectrom. 5, 427 (1971)

71) T.L. Gilchrist, G.E. Gymer u. C.W. Rees, unveröffentlicht, zitiert in 65)

72) F.J. Weigert u. J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 90, 3543 (1968)

73) M. Begtrup, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2: 1976, 737

74) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); ibid. 75, 742 (1963)

75) F. Arndt u. J. Amende, Angew. Chem. 43, 444 (1930)

76) G.O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. 311, S. Hirzel Verlag Leipzig, 1951

77) H. Fode, Dissertation Marburg/Lahn, 1974

M. Haake, H. Fode u. K.H. Ahrens, Z. Naturforsch., Teil B, 28, 539 (1973)

78) F. Krafft u. G. Koenig, Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 2382 (1890)

79) H.C.v.d. Plas, B. Haase, B. Zuurdeeg u. M.C. Vollering, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 1101 (1966)

80) J.A. Elvidge, G.T. Newbold, I.R. Senciall u. T.G. Symes, J. Chem. Soc. 1964, 4157

81) T. Tokuhiro u. G. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 91, 5005 (1969)

82) K.H. Weisel, Dissertation Marburg/Lahn, 1975

83) E. Breitmaier u. G. Bauer, "^{13}C-NMR-Spektroskopie", G. Thieme Verlag Stuttgart, 1977

a) S. 73/74 b) S. 364 u. 338

c) S. 370 d) S. 358 u. 385

84) V. Formáček, L. Desnoyer, H.P. Kellerhals, T. Keller u. J.T. Clerc, "^{13}C Data Bank", Vol. 1, Bruker Physik Karlsruhe, 1976, S. 342 u. 435

85) T.S. Griffin, T.S. Woods u. D.L. Klayman, "Thioureas in the Synthesis of Heterocycles" in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Band 18, Hrsg. A.R. Katritzy u. A.J. Boulton, Academic Press New York, San Francisco, London, 1975, S. 99 ff

86) H. Biltz u. E. Topp, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 1387 (1913)

87) P.J. Stoffel, J. Org. Chem. 29, 2794 (1964)

88) H. Ulrich u. A.A.R. Sayigh, J. Org. Chem. 30, 2781 (1965)

89) P. Gronski, Dissertation Marburg/Lahn, 1976, S. 92

90) M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz u. H. Soll, "Schwefelhaltige Kohlensäurederivate" in Houben-Weyl Bd. IX, "Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen", Hrsg. E. Müller, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1955, S. 800

91) C.F. Beam, M.C.D. Dyer, R.A. Schwarz u. C.R. Hauser, J. Org. Chem. 35, 1806 (1970)

92) M.L. Miles, T.M. Harris u. C.R. Hauser, J. Org. Chem. 30, 1007 (1965)

93) C.R. Hauser u. T.M. Harris, J. Am. Chem. Soc. 81, 1154 (1959)

94) E. Schmitz u. R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961)

95) E. Müller u. D. Ludstek, Chem. Ber. 88, 921 (1955)

96) G.C. Levy u. G.L. Nelson, "Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972, S. 121

97) Zitat 45) S. 62

98) Zitat 46) S. 137

99) R. Dworzak, Monatsh. Chem. 46, 255 (1925)

100) C.G. Mc Carthy, "Isomerizations and Rearrangements" in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Hrsg. S. Patai, Interscience Publishers London, 1970, S. 439 ff

101) L. Henry, C.R. Acad. Sci. 133, 97 (1901)

102) M. Descudé, ibid. 133, 1213 (1901)

103) P. Bigler u. M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 61, 2381 (1978)

104) Farbenfabriken Bayer AG. H. Holtschmidt u. K. Wagner, D.B.P. 1 132 118, zitiert in C.A. 58, 3323 (1963)

105) E. Ritter, Dissertation Marburg/Lahn, 1964

106) H. Böhme, R. Broese, A. Dick, F. Eiden u. D. Schünemann, Chem. Ber. 92, 1599 (1959)

107) H. Kritzler, K. Wagner u. H. Holtschmidt, Belg. Pat. 621378, 30. Nov. 1962, zit. in C.A. 59, 9816 h (1963)

108) C.L. Coon u. J.M. Guimont, USNTIS, A.D./A.Rep. 1974, Nr. 005654/9GA aus Gov. Rep. Announce Index (U.S.) 1975, 75 (8), 71 zit. in C.A. 83, 118022a (1975)

109) J.P. Denis, Pharmazeutisch-Chemisches Institut Marburg/Lahn, Dissertation in Vorbereitung

110) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1973, S. 248

111) B.S. Thyagarajan u. K.C. Majumdar., J. Heterocycl. Chem. 11, 937 (1974)

112) G. Driesen, Dissertation Marburg/Lahn 1959, S. 51

H. Böhme, A. Dick u. G. Diesen, Chem. Ber. 94, 1879 (1961)

113) K. Hartke, Arch. Pharm. Weinheim, Ger. 300, 766 (1967)

Lebenslauf

27. Mai 1948	Geboren in Hannover Eltern: Hans Drechsler, Installateur, und Ehefrau Helene, geborene Rohkrämer
1954 - 1959	Volksschule in Hannover
1959 - 1960	Oberschule Lutherschule I, Hannover
1960 - 1967	Einhard-Gymnasium in Aachen
10. Juli 1967	Reifeprüfung
Oktober 1967 - September 1968	Grundwehrdienst
Oktober 1968 - September 1970	Praktikum in der Viktoria-Apotheke in Aachen
23. September 1970	Pharmazeutische Vorprüfung, Aachen
WS 1970 - SS 1973	Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg
5. Oktober 1973	Pharmazeutische Prüfung in Marburg
19. November 1973	Approbation als Apotheker
WS 1973 - SS 1975	Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg
10. Oktober 1975	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
November 1975	Beginn der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme
ab Januar 1976	Wissenschaftlicher Angestellter am Pharmazeutischen Institut in Marburg
17. Oktober 1977	Diplom im Fach Chemie

Juli 1977	Beginn der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg
30. Mai 1974	Heirat mit der Apothekerin Ute Kahlen; zwei Töchter

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Aurich, Böhme, Dehnicke, Dimroth, Ebel, Eger, Fischer, Försterling, Follmann, Hartke, Haake, Hensel, Hölzl, Hoffmann, Kadenbach, Kating, Kindl, Koransky, List, Luck, Maier, Nultsch, Otto, Reichardt, Schiff, Schmitz, Schweig, Seitz, Stuke, Unterhalt, Walcher, Wichtl, Willuhn.

Ok

Ok